N° d'ordre au C.N.R.S.
AO 11628

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Patrick BORG

REACTIVITE DE DIVERS CHLORO - STYRENES EN POLYMERISATION CATIONIQUE ET MODIFICATION CHIMIQUE DU POLY (CHLORO - 4 STYRENE)

Soutenue le 11 JUILLET 1975

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateur
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur
	N. COLLIGNON,	Professeur à l'I.N.S.C.I.R.	Membre invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0017

N° d'ordre au C.N.R.S.
AO 11628

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR - INGENIEUR

par

Patrick BORG

REACTIVITE DE DIVERS CHLORO - STYRENES EN POLYMERISATION CATIONIQUE ET MODIFICATION CHIMIQUE DU POLY (CHLORO - 4 STYRENE)

Soutenue le 11 JUILLET 1975

MM.	C. CAULLET,	Professeur	Président
	P. DUHAMEL,	Professeur	Examinateur
	E. MARECHAL,	Professeur	Rapporteur
	N. COLLIGNON,	Professeur à l'I.N.S.C.I.R.	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

L'homme d'aujourd'hui rit de

l'ignorance des anciens.

Il se lance plein d'orgueil

vers de nouvelles erreurs.

L'homme de demain

s'en moquera aussi ...

(Nicolai Gogol)

Je remercie Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis de réaliser ce travail.

Je prie Monsieur le Professeur CAULLET d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en acceptant de présider le jury.

Je tiens également à témoigner ma reconnaissance à Monsieur le Professeur DUHAMEL pour s'être intéressé à cette étude en acceptant d'être membre de mon jury.

J'adresse à Monsieur COLLIGNON, Professeur à l'I.N.S.C.I.R., qui a bien voulu répondre favorablement à mon invitation, mes plus sincères remerciements.

Que Monsieur le Professeur MARECHAL, qui a dirigé ce travail, trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance, pour son aide scientifique et sa bienveillante sollicitude.

Que la Société LUBRIZOL soit assurée de ma reconnaissance pour l'aide matérielle qu'elle m'a apportée pendant ma thèse.

Je remercie Mademoiselle VISSE et Messieurs BUNEL et N'GUYEN ANH HUNG pour leur précieuse collaboration.

Que tous mes camarades de laboratoire et tout le personnel de l'I.N.S.C.I.R. soient ici remerciés pour les services qu'ils ont pu me rendre tout au long de cette étude.

S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N

S Y N T H E S E (P A R T I E T H E O R I Q U E)

Préparation des monomères

C O P O L Y M E R I S A T I O N S C A T I O N I Q U E S

A - Rapports de réactivité

I - Théorie de la copolymérisation

II - Influence des paramètres expérimentaux

1. Influence de la nature du solvant

2. Influence de la température de copolymérisation θ

3. Influence de la nature de l'amorceur

4. Influence du cation de référence

B - Fractionnement de certains polymères obtenus

I - Généralités sur la C.P.G.

II - Résultats et interprétation

1. Résultats expérimentaux

2. Interprétation des résultats

E T U D E T H E O R I Q U E D E L A R E A C T I V I T E D E S M O N O M E R E S P A R L A C H I M I E Q U A N T I Q U E

A - Généralités

B - Résultats et interprétation

1. Résultats de chimie quantique

2. Exploitation des résultats

A N N E X E

I - Influence de la nature du solvant

II - Influence de la température de copolymérisation

III - Influence de la nature de l'amorceur

IV - Influence du cation de référence

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

A - Synthèse des monomères

B - Rapports de réactivité

I - Généralités

II - Méthodes de dosage

III - Purification du chlorure de méthylène

M O D I F I C A T I O N C H I M I Q U E D E C E R T A I N S P O L Y M E R E S

I - Principe de la réaction

II - Mode opératoire et résultats

C O N C L U S I O N

I N T R O D U C T I O N

L'objectif principal de ce travail était de préciser la polymérisation cationique et plus particulièrement les mécanismes de la réactivité de certains styrènes substitués.

Les variations de ces réactivités sont, en polymérisation cationique, infiniment plus complexes qu'en polymérisation radicalaire, car elles dépendent considérablement des conditions expérimentales.

La réactivité relative de deux monomères dans leur addition sur un même carbocation peut dépendre en totalité ou en partie des facteurs structuraux suivants :

- nature de l'espèce active (ion libre, paire d'ions,...)
- complexation de l'espèce active par le solvant ou le monomère
- enthalpies et entropies d'activation de la réaction d'addition.

En outre leur valeur est étroitement liée aux paramètres expérimentaux ; à savoir :

- température
- nature du solvant
- nature de l'amorceur
- concentrations en amorceur et en monomère.

Le laboratoire de chimie macromoléculaire de l'I.N.S.C.I.R. a entrepris depuis quelques années des études sur les mécanismes de la polymérisation cationique, examinés à la fois par la détermination expérimentale des rapports de réactivité et par l'étude de leurs caractéristiques quantiques.

Des informations ont d'ores et déjà été obtenues sur les dérivés suivants du styrène :

- p, m, o méthyl-styrène (1, 2)
- p, m, o méthoxy-styrène (3)
- p, m, o fluoro-styrène (4).

Nous nous sommes, pour notre part, intéressés à la réactivité des para-, méta- et ortho- chlorostyrènes.

Dans un deuxième temps, nous avons mené des recherches préliminaires sur la modification chimique de certains des polymères obtenus, en abordant en particulier l'étude des réactions de Grignard sur le poly(chloro-4-styrène).

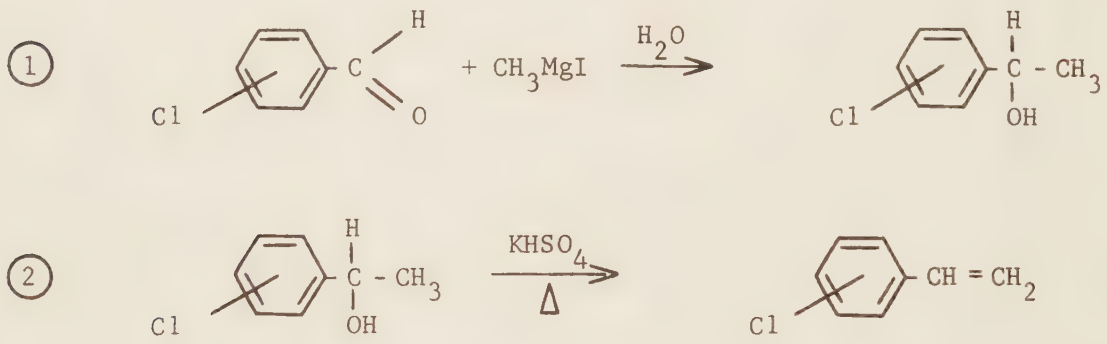
S Y N T H E S E

P A R T I E T H E O R I Q U E

PREPARATION DES MONOMERES

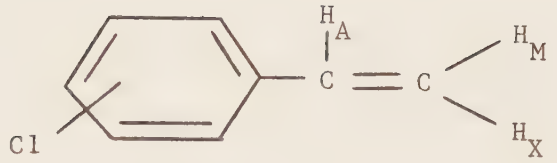
Les différents dérivés chlorés du styrène utilisés sont des produits commerciaux. Cependant, afin de les obtenir avec une plus grande pureté, nous avons décidé de les synthétiser.

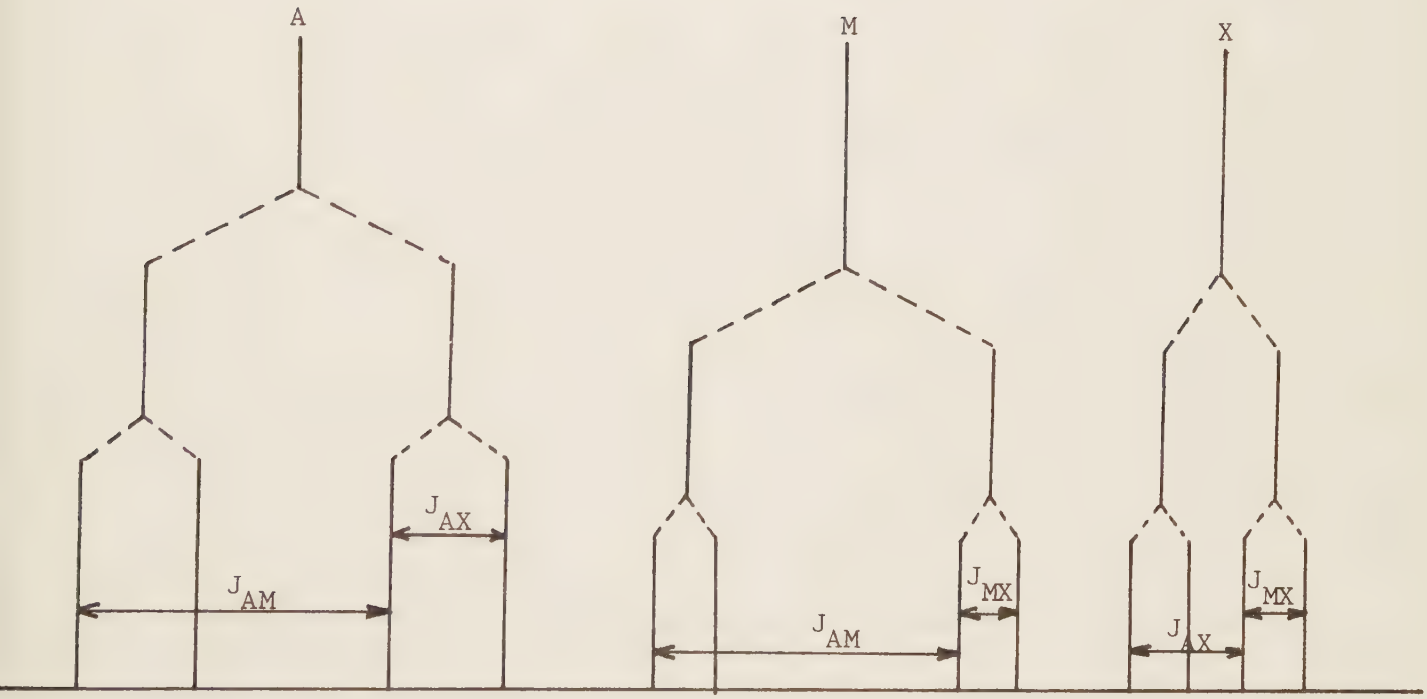
La synthèse se fait en deux étapes, dont les schémas réactionnels sont les suivants :



La pureté des monomères ainsi obtenus a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse et nous nous sommes également attachés à déterminer les caractéristiques spectrales de ces composés (voir partie expérimentale).

En ce qui concerne la résonance magnétique nucléaire, les spectres de ces trois styrènes chlorés sur le cycle sont du type AMX à 12 pics dont les différents couplages sont schématisés ci-après.





Spectre RMN des chloro-styrènes

C O P O L Y M E R I S A T I O N S C A T I O N I Q U E S

A - R A P P O R T S D E R E A C T I V I T E

I - Théorie de la copolymérisation

1) Généralités

La copolymérisation de deux ou plusieurs monomères conduit à la formation d'un polymère contenant chacune des espèces, dans des proportions déterminées par leurs concentrations dans le mélange initial et par la réactivité de chacun des monomères vis-à-vis des extrémités actives de la chaîne croissante.

En 1944, MAYO et LEWIS (5) et ALFRED et GOLDFINGER (6) publièrent une série d'articles dans lesquels ils se proposaient de mettre sous forme d'équations la réactivité de la chaîne croissante vis-à-vis des monomères.

Lors d'une réaction de copolymérisation, nous pouvons considérer qu'il existe quatre étapes de propagation :

$$\sim M_1^{\oplus} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim M_1\, M_1^{\oplus}$$

$$\sim M_1^{\oplus} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim M_1\, M_2^{\oplus}$$

$$\sim M_2^{\oplus} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim M_2\, M_1^{\oplus}$$

$$\sim M_2^{\oplus} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim M_2\, M_2^{\oplus}$$

Les symboles k_{ij} représentent les constantes de vitesse des diverses réactions.

En première approximation, nous pouvons considérer que seule l'influence du motif terminal de la chaîne se fait sentir.

La vitesse relative d'introduction des deux monomères M_1 et M_2 dans le copolymère peut être déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \qquad [1]$$

dans laquelle $[M_1]$ et $[M_2]$ sont les fractions molaires des monomères en présence à l'instant considéré ; r_1 et r_2 sont les rapports de réactivité des monomères dans la copolymérisation considérée, définis de la façon suivante :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad\qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Chacun de ces rapports est la mesure de la préférence qu'a un cation terminal à entrer en réaction avec son propre monomère plutôt qu'avec le monomère antagoniste.

2) Détermination des rapports de réactivité

L'équation générale [1] ne peut être appliquée en principe que pour des intervalles de temps infiniment petits et pour lesquels M_1 et M_2 ne varieront pas (ou très peu).

Au début de la copolymérisation, tant que le taux de transformation est faible (< 10 %), m_1 et m_2 étant les fractions molaires respectives de M_1 et M_2 dans le copolymère, nous pouvons considérer que :

$$m_1 \simeq d[M_1] \qquad \text{et } m_2 \simeq d[M_2]$$

ce qui nous permet d'écrire la relation :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \qquad [2]$$

où M_1 et M_2 sont les fractions molaires au temps t = 0.

L'équation [2] peut encore s'écrire :

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right] \qquad [3]$$

ou $r_2 = a\, r_1 + b$

a et b étant des paramètres dépendant de $[M_1]$, $[M_2]$, m_1 et m_2.

L'exploitation de l'équation [3] constitue la méthode dite "différentielle".

Elle consiste à mesurer m_1 et m_2 pour des fractions molaires initiales de M_1 et M_2 différentes. L'ensemble des valeurs de m_1, m_2, $[M_1]$ et $[M_2]$ permet d'obtenir l'équation d'une droite du type $r_2 = a\, r_1 + b$.

En traçant r_2 en fonction de r_1 pour l'ensemble des valeurs obtenues, nous obtenons un faisceau de droites, dont les points d'intersection délimitent un polygone. Le barycentre de ce polygone donne les valeurs de r_1 et r_2.

Si la vitesse de polymérisation est extrêmement grande, le taux de conversion sera trop élevé, et dans ce cas on peut utiliser une équation plus complexe, obtenue par intégration de [1] et valable pour des rendements de 50 à 60 %.

3) Influence des paramètres expérimentaux sur les rapports de réactivité

Le problème de la nature réelle des espèces actives intervenant dans une polymérisation cationique n'a pas encore été entièrement élucidée car elle est étroitement dépendante des conditions expérimentales et principalement de la nature de l'amorceur, de celle du solvant et des concentrations des espèces actives en présence. Pour certains monomères elle peut, toutes choses égales par ailleurs, changer totalement avec la température.

OVERBERGER (7) a montré que la réactivité des monomères est peu affectée par les solvants dans la copolymérisation de monomères de structures similaires, alors que TOBOLSKY (8) montrait l'influence de la polarité du solvant sur d'autres copolymérisations telles que celle du styrène et du p-méthoxy-styrène.

OVERBERGER (7, 9, 10) a également montré que la concentration en amorceur et la température de copolymérisation ont peu d'effet sur un système styrène-p-chlorostyrène.

Depuis d'autres études relatives à la copolymérisation du styrène et de ses dérivés substitués ont été faites par FURUKAWA (11), VISSE (2), LAVAL (4) et COHEN (12, 13).

Remarques

1) Avant d'utiliser un copolymère, il faut d'abord s'assurer que son degré de polymérisation est suffisant pour que sa composition soit déterminée par la réaction de propagation et non par celle d'amorçage. Par une évaluation approchée de leur masse molaire, nous avons trouvé que les copolymères préparés avaient des degrés de polymérisation compris entre 100 et 300, ce qui correspond à des valeurs suffisamment élevées pour que les relations décrites précédemment soient applicables.

2) L'incertitude sur les mesures des rapports de réactivité est au plus de 10 %. Afin de pouvoir conclure à une variation certaine des rapports de réactivité, nous nous sommes efforcés de minimiser au maximum cette erreur en faisant en particulier de très nombreuses déterminations pour chaque couple de concentrations.

3) Dans tout ce qui suit, l'indice 1 se rapporte au chlorostyrène, l'indice 2 se rapportant au styrène. Avant chaque détermination des rapports de réactivité, nous rappelons les conditions expérimentales, où les concentrations en monomère ($[M]$) et en amorceur ($[A]$) sont données en mole.l^{-1} et où θ désigne la température de polymérisation en degrés Celsius.

II - Influence des paramètres expérimentaux

Nous avons étudié la copolymérisation du styrène (M_2) et des para-, méta- et ortho-chlorostyrène en fonction des trois paramètres expérimentaux :

- la température de copolymérisation θ
- la nature du solvant
- la nature de l'amorceur.

Les mesures et les courbes nous ayant permis de déterminer les rapports de réactivité sont en annexe. Nous exposons ici les résultats et les interprétations que nous en avons tirés.

1) Influence de la nature du solvant

Afin d'étudier l'influence de la nature du solvant, nous avons fixé tous les autres paramètres expérimentaux.

Une étude préalable nous a permis de déterminer la température optimale et les concentrations minimales en amorceur et en monomères, pour qu'il y ait copolymérisation dans chacun des solvants. Pour cette étude les monomères utilisés ont été le p-chlorostyrène et le styrène.

Conditions expérimentales

Température : $\theta = 5°C$

Amorceur : $TiCl_4$

$[TiCl_4] = 0,01$ mole.l^{-1}

[Monomère] = 0,2 mole.l^{-1}

Les résultats sont donnés par le tableau n°1.

Tableau n°1

Solvant	ε	μ	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1 r_2$
CCl_4	2,2	0	0,24 $\pm$ 0,08	3,7 $\pm$ 0,7	0,27	0,89
CH_2Cl_2	9,1	1,57	0,51 $\pm$ 0,09	3,7 $\pm$ 0,2	0,27	1,89
$C_6H_5NO_2$	29,7	4,27	0,43 $\pm$ 0,09	1,9 $\pm$ 0,2	0,52	0,82

Les valeurs de μ sont données en debyes.

Discussion des résultats

* Nous remarquons que la réactivité du p-chlorostyrène est la même dans le tétrachlorure de carbone et dans le chlorure de méthylène, alors qu'elle augmente sensiblement dans le nitrobenzène.

Or nous savons que la réactivité des monomères dans les polymérisations ioniques dépend du milieu réactionnel, en particulier

de la constante diélectrique, de la polarité et du pouvoir de solvatation du solvant utilisé.

D'après nos résultats, il semble que les solvants fortement polaires, tel que le nitrobenzène, influent plus nettement sur la réactivité des monomères que les solvants non polaires tel que le tétrachlorure de carbone.

Sans pouvoir donner d'explication quantitative, il semble qu'avec le tétrachlorure de carbone et le chlorure de méthylène, l'éloignement du contre-ion soit plus faible qu'avec le nitrobenzène, ce dernier facilitant ainsi au maximum l'accès du monomère. Cependant dans le cas du nitrobenzène il existe un effet antagoniste qui est la solvatation du cation, ce qui diminue la concentration relative en monomère.

Dans le cas du chlorostyrène, il semble donc que ce deuxième effet soit plus faible que le premier ce qui peut être représenté par la réaction de propagation suivante :

(I) (II)

Y : substituant A^- : contre-ion

* Le produit $r_1 r_2$ est le plus grand dans le cas du chlorure de méthylène ($r_1 r_2 = 1,89$) ; les copolymères obtenus dans ce solvant présenteraient donc un caractère moins statistique que dans le cas du tétrachlorure de carbone ou du nitrobenzène.

2) Influence de la température de copolymérisation θ

Les variations, en fonction de la température, de la constante de vitesse k_{ij} de la réaction d'attaque du cation i par le monomère j sont données par la relation :

$$k_{ij} = A_{ij} \cdot \exp(-E_{ij}/RT) \qquad [4]$$

dans laquelle E_{ij} désigne l'enthalpie d'activation, A_{ij} étant liée à l'entropie d'activation S_{ij}.

Compte tenu des définitions de r_1 et r_2 :

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad \text{et } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

nous obtenons les relations :

$$\text{Log } r_1 = \text{Log } (A_{11}/A_{12}) - (E^{\neq}_{11} - E^{\neq}_{12})/RT \qquad [5]$$

et $$\text{Log } r_2 = \text{Log } (A_{22}/A_{21}) - (E^{\neq}_{22} - E^{\neq}_{21})/RT \qquad [6]$$

avec $$\text{Log } (A_{11}/A_{12}) = (S^{\neq}_{11} - S^{\neq}_{12})/R$$

et $$\text{Log } (A_{22}/A_{21}) = (S^{\neq}_{22} - S^{\neq}_{21})/R$$

La variation des rapports de réactivité r_1 et r_2 en fonction de la température sera définie par les équations :

$$\text{Log } r_1 = \frac{S^{\neq}_{11} - S^{\neq}_{12}}{R} - \frac{E^{\neq}_{11} - E^{\neq}_{12}}{RT} \qquad [7]$$

et $$\text{Log } r_2 = \frac{S^{\neq}_{22} - S^{\neq}_{21}}{R} - \frac{E^{\neq}_{22} - E^{\neq}_{21}}{RT} \qquad [8]$$

Ainsi les différences d'entropie et d'enthalpie de réaction seront obtenues à partir des valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites du type : Log r = f $(\frac{1}{T})$.

Nous avons étudié l'influence de la température de copolymérisation sur les systèmes :

* para-chlorostyrène/styrène
* méta-chlorostyrène/styrène
* ortho-chlorostyrène/styrène

en fixant tous les paramètres, exceptée la température.

Les conditions expérimentales choisies sont les suivantes :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $TiCl_4$

$[TiCl_4] = 3.10^{-3}$ mole.l^{-1}

[Monomère] = 10^{-1} mole.l^{-1}

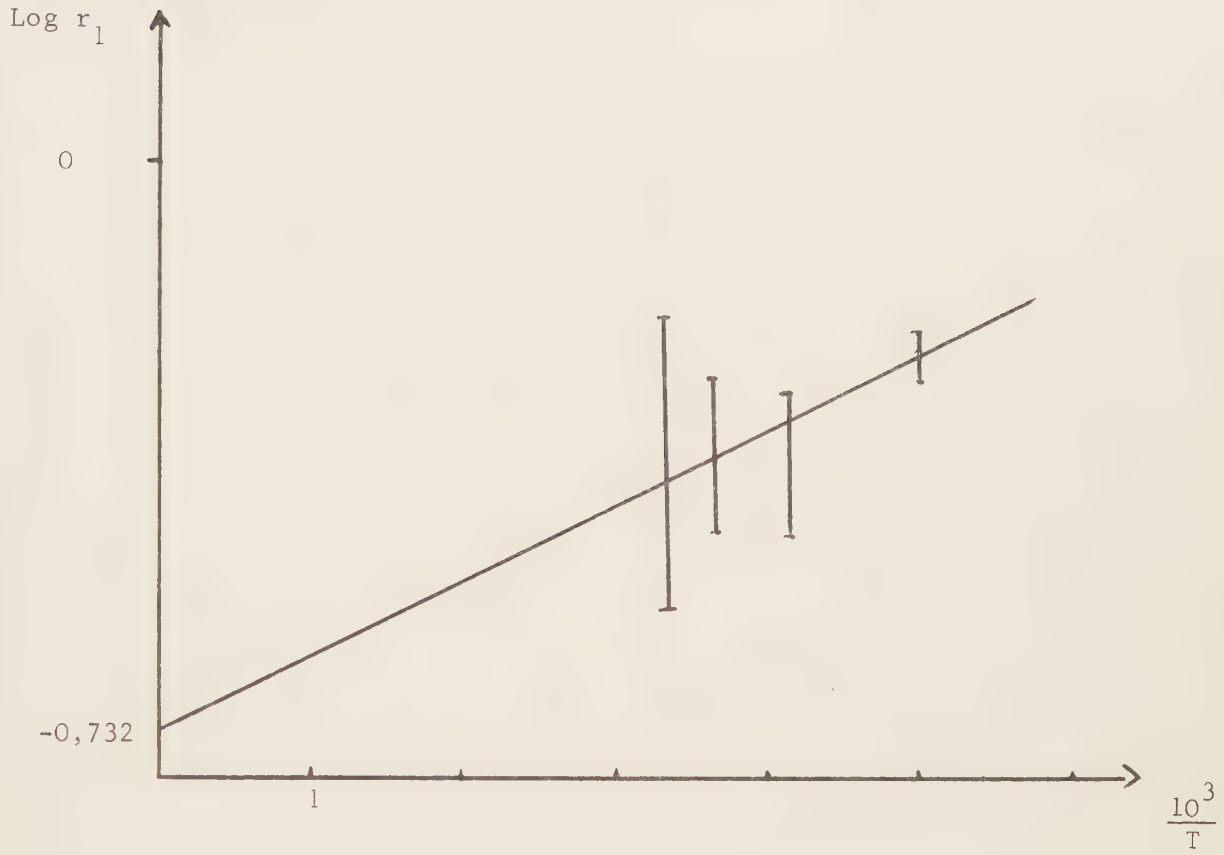
a. Système para-chlorostyrène/styrène

Les résultats sont donnés par le tableau n°2.

Tableau n°2

θ (°C)	r_1	r_2	$1/r_2$
25	0,4 + 0,2	3,9 ± 0,9	0,25
0	0,40 ± 0,09	3,8 ± 0,3	0,26
-30	0,40 ± 0,06	3,5 ± 0,4	0,28
-75	0,54 ± 0,02	3,33 ± 0,06	0,30

Para chlorostyrène



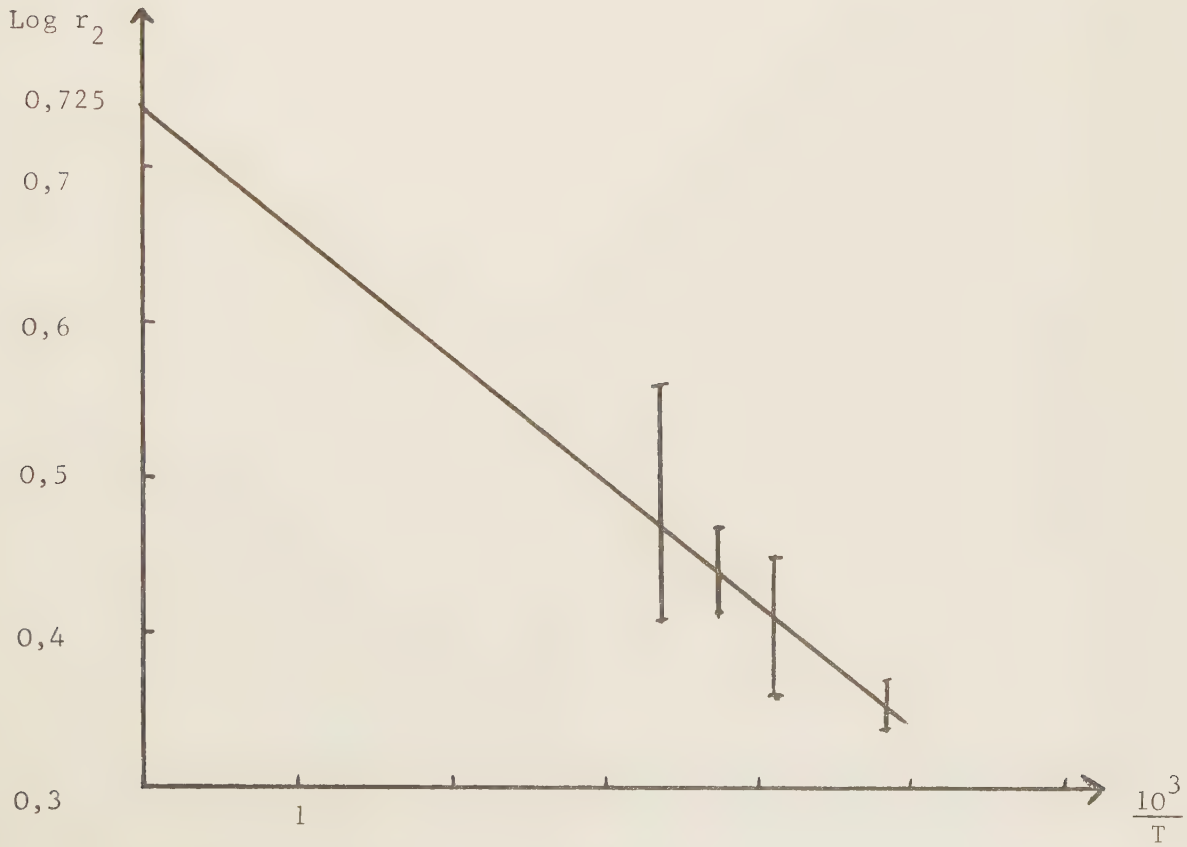
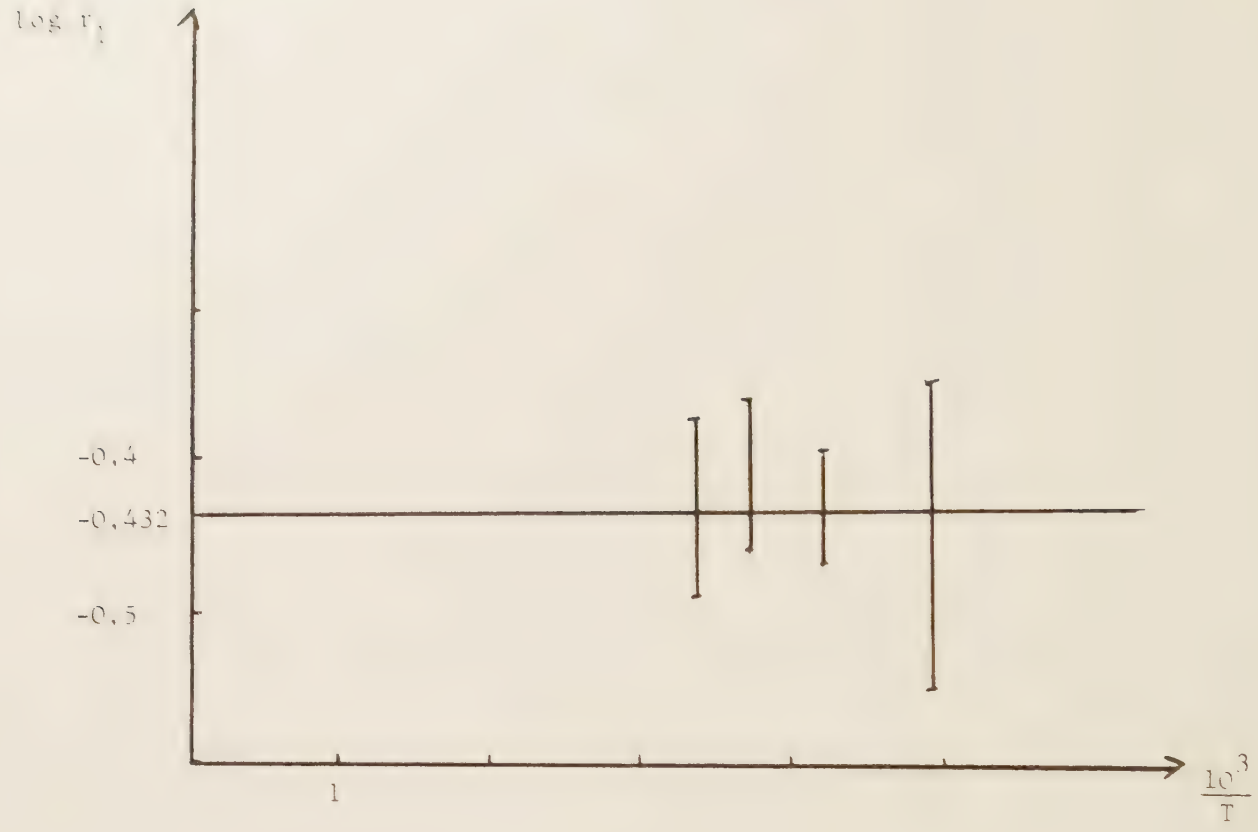


Figure n°1

Méta chlorostyrène



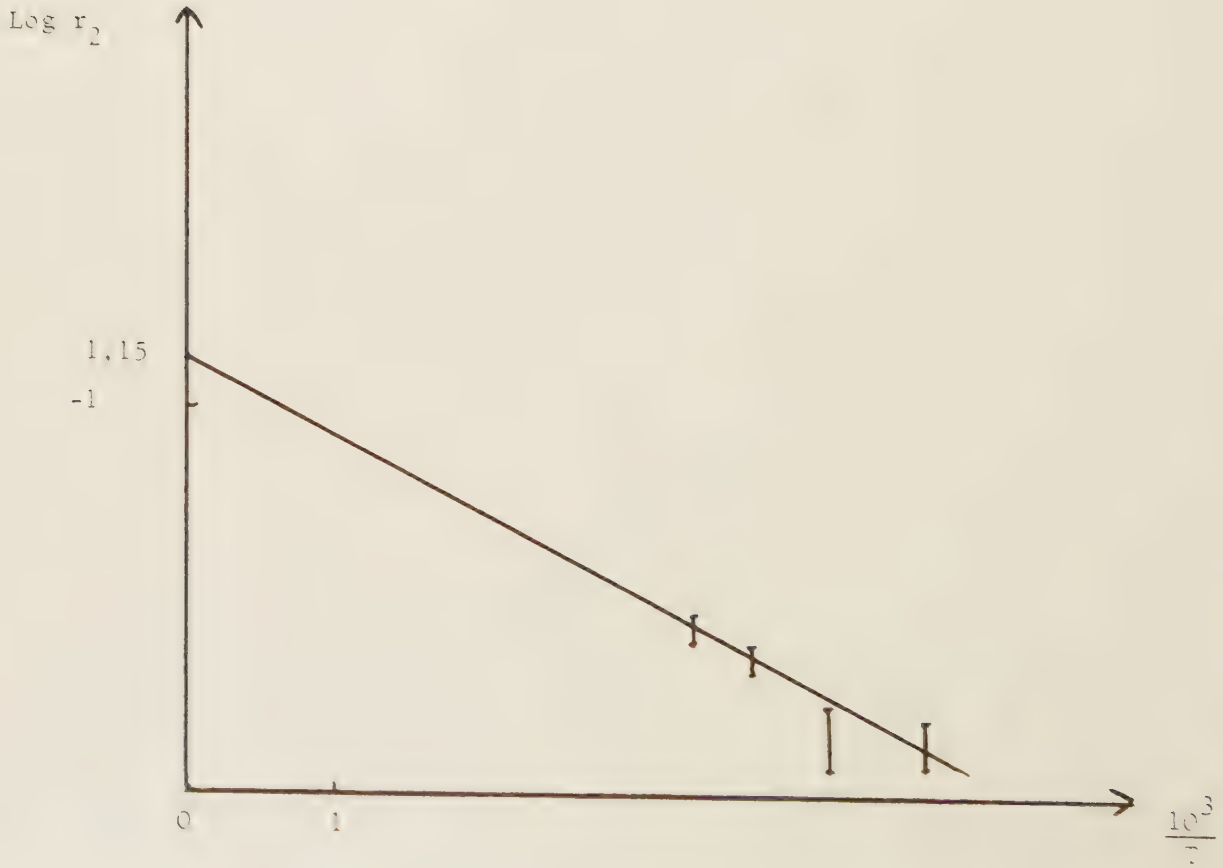


Figure n°2

La variation de r_i en fonction de $\frac{1}{T}$ (fig. n°1) permet de déterminer les valeurs des différences d'enthalpie et d'entropie d'activation :

$$E_{11}^{\neq} - E_{12}^{\neq} = -0,43 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$E_{22}^{\neq} - E_{21}^{\neq} = +0,19 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$S_{11}^{\neq} - S_{12}^{\neq} = -3,37 \text{ cal.mole}^{-1}.(°K)^{-1}$$

$$S_{22}^{\neq} - S_{21}^{\neq} = +3,35 \text{ cal.mole}^{-1}.(°K)^{-1}$$

b. Système méta-chlorostyrène/styrène

Les résultats obtenus figurent dans le tableau n°3.

Tableau n°3

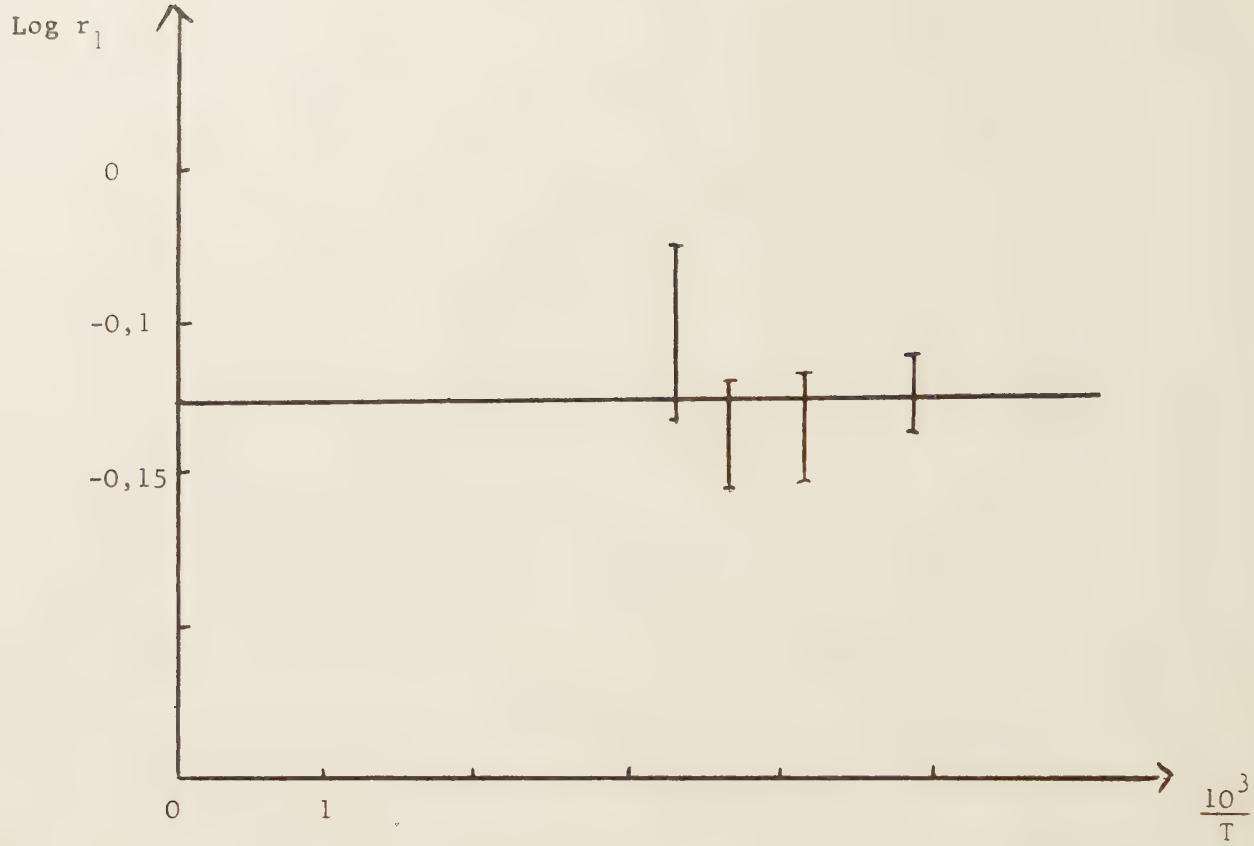
θ (°C)	r_1	r_2	$1/r_2$
+25	0,37 ± 0,05	3,7 ± 0,1	0,27
0	0,38 ± 0,04	3,2 ± 0,1	0,31
-30	0,37 ± 0,03	2,5 ± 0,1	0,40
-70	0,35 ± 0,06	2,0 ± 0,1	0,50

Ces résultats nous permettent de déterminer, à partir de la figure n°2, les valeurs des différences d'enthalpie et d'entropie d'activation :

$$E_{11}^{\neq} - E_{12}^{\neq} = 0 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$E_{22}^{\neq} - E_{21}^{\neq} = +0,81 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

Ortho chlorostyrène



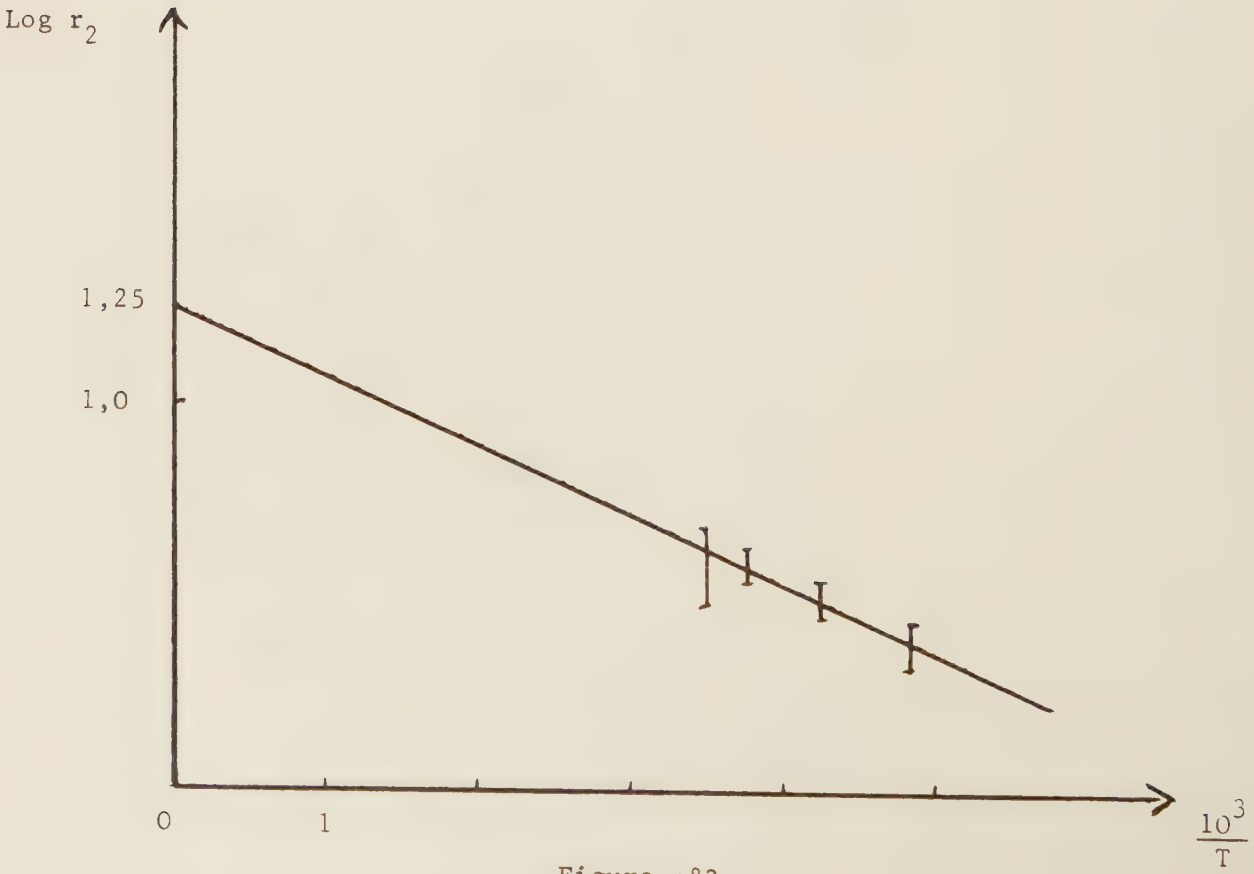


Figure n°3

$$S^{\neq}_{11} - S^{\neq}_{12} = -1,99 \text{ cal.mole}^{-1}.(°K)^{-1}$$

$$S^{\neq}_{22} - S^{\neq}_{21} = +5,29 \text{ cal.mole}^{-1}.(°K)^{-1}$$

c. Système ortho-chlorostyrène/styrène

Nous avons obtenu les résultats du tableau n°4.

Tableau n°4

θ (°C)	r_1	r_2	$1/r_2$
+25	0,8 ± 0,1	4,3 ± 0,3	0,23
0	0,66 ± 0,06	4,1 ± 0,1	0,24
-30	0,66 ± 0,06	3,5 ± 0,1	0,28
-75	0,71 ± 0,03	2,31 ± 0,07	0,43

La représentation graphique de ces résultats (fig. n°3) donne pour les différences d'enthalpie et d'entropie d'activation les valeurs suivantes :

$$E^{\neq}_{11} - E^{\neq}_{12} = 0 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$E^{\neq}_{22} - E^{\neq}_{21} = 0,77 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$S^{\neq}_{11} - S^{\neq}_{12} = -0,69 \text{ cal.mole}^{-1}.(°K)^{-1}$$

$$S^{\neq}_{22} - S^{\neq}_{21} = +5,57 \text{ cal.mole}^{-1}.(°K)^{-1}$$

d. Discussion des résultats

1) Avant de tirer des conclusions des résultats précédents, nous allons essayer de les comparer avec les valeurs de r_1 et r_2 trouvées par d'autres auteurs, dans d'autres conditions (voir tableau n°5).

Le monomère M_2 sera toujours pris comme étant le styrène.

Tableau n°5

Monomère M_1	Amorceur	Solvant	Température	r_1	r_2	Réf.
Chloro-4 styrène	$TiCl_4$	$C_6H_5NO_2$	0°C	0,45	2,2	7
	$TiCl_4$	$C_6H_5NO_2$	5°C	0,43	1,9	
Chloro-4 styrène	$SnCl_4$	$(CH_2Cl)_2$	30°C	0,35	2,7	14
	$TiCl_4$	CH_2Cl_2	25°C	0,4	3,9	
Chloro-4 styrène	$EtAlCl_2$	CH_2Cl_2	0°C	0,64	0,80	15
	$TiCl_4$	CH_2Cl_2	0°C	0,40	3,8	
Chloro-3 styrène	$SnCl_4$	$CCl_4/ØNO_2$	0°C	0,3	3,3	10
	$TiCl_4$	CH_2Cl_2	0°C	0,38	3,2	
Chloro-2 styrène	$SnCl_4$	$(CH_2Cl)_2$	30°C	0,5	1,6	14
	$TiCl_4$	CH_2Cl_2	25°C	0,8	4,3	

L'ensemble de ces résultats est compatible avec nos études, excepté dans le cas des déterminations faites par NASIROV, mais cet auteur a utilisé la méthode de JAACKS pour déterminer ses rapports de réactivité et il semble que l'application de cette méthode soit souvent sujette à caution.

2) En utilisant les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation déterminées précédemment, on obtient les équations des rapports de réactivité suivantes :

. pour le système p. chlorostyrène/styrène :

$$r_1 = \exp\left(-1,7 + \frac{215}{T}\right)$$

$$r_2 = \exp\left(1,7 - \frac{95}{T}\right)$$

. pour le système m. chlorostyrène/styrène :

$$r_1 = \exp(-1) = 0,37$$

$$r_2 = \exp\left(2,6 - \frac{400}{T}\right)$$

. pour le système o. chlorostyrène/styrène :

$$r_1 = 0,7$$

$$r_2 = \exp\left(2,8 - \frac{400}{T}\right)$$

Ces équations montrent que la sélection entre deux monomères par un même carbocation dépend surtout de l'entropie. Ceci peut laisser supposer que la réaction de propagation est très affectée par des phénomènes de solvatation et de désolvatation, eux-mêmes très influencés par la superdélocalisabilité du site actif et la nature du solvant.

3) Si on compare ces valeurs énergétiques à celles trouvées pour d'autres dérivés du styrène (1), on s'aperçoit qu'elles sont relativement faibles.

Des valeurs de E_{22} et A_{22} (16) :

$$E_{22} = 8,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$A_{22} = 3,1.10^{7} \text{ l.mole}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

on déduit les enthalpies et entropies d'activation relatives à chaque monomère. Ces valeurs sont données dans le tableau n°6.

Tableau n°6

	St	Cl-4	Cl-3	Cl-2
E_{2i}	8,5	8,3	7,7	7,7
A_{2i}	$3,1.10^7$	$5,9.10^6$	$2,2.10^6$	$1,9.10^6$

Connaissant E_{2i} et A_{2i}, on peut également déterminer la constante de vitesse k_{2i}, sachant que :

$$k_{2i} = A_{2i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{2i}}{RT}\right)$$

L'ensemble de ces résultats nous permet de déterminer deux classements des différents monomères :

- par rapport au coefficient de $\frac{1}{T}$:

styrène $<$ chloro-4 styrène $<$ chloro-3 styrène $\leqslant$ chloro-2 styrène

- par rapport au facteur de fréquence A_{2i} :

chloro-2 styrène $<$ chloro-3 styrène $<$ chloro-4 styrène $<$ styrène

Or le classement de ces mêmes monomères suivant leur réactivité par rapport au cation styrénique est le suivant :

chloro-2 styrène $\simeq$ chloro-4 styrène $<$ chloro-3 styrène $<$ styrène

Même si les classements ne concordent pas totalement, il est net que c'est le terme entropique qui est le plus important, ce qui montre que d'autres phénomènes que ceux liés à la structure électronique interviennent.

3) Influence de la nature de l'amorceur

Nous nous sommes intéressés à un nouveau type d'amorceur, les sels à carbocation stable, et plus particulièrement à l'hexafluoro-antimoniate de triphénylméthyle $(C_6H_5)_3C^{\oplus}$, $SbF_6^{\ominus}$.

Ces composés remarquables possèdent une charge positive fortement stabilisée par résonance. Leur application comme amorceurs de polymérisation cationique n'a reçu qu'un développement récent.

Nous nous sommes proposés de comparer cet agent d'amorçage avec un acide de Lewis ($TiCl_4$) lors de la copolymérisation du styrène et de ses dérivés chlorés.

Nous avons étudié l'influence de la nature de l'amorceur sur les systèmes suivants :

* para-chlorostyrène/styrène
* méta-chlorostyrène/styrène
* ortho-chlorostyrène/styrène

en fixant tous les paramètres, puis en faisant varier la température.

a. Etude préalable

L'hexafluoroantimoniate de triphénylméthyle est très soluble dans le chlorure de méthylène. Les solutions diluées sont de couleur jaune orangé et se dégradent lentement à la température ambiante et à la lumière.

Dans une première étude, nous avons essayé de trouver une température et une concentration en amorceur adéquates pour ce type d'amorçage.

En amorçant du styrène par $\emptyset_3C^+,SbF_6^-$, nous n'avons jamais obtenu de polymère précipitable, à basse température ($< 0°C$), même au bout de plusieurs jours.

Nous avons alors choisi $\theta = 20°C$ comme température de polymérisation, et nous avons étudié l'influence de la concentration en amorceur.

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $\emptyset_3C^+,SbF_6^-$

$[\text{Styrène}] = 10^{-1}$ mole.1^{-1}

Les résultats sont reportés dans le tableau n°7.

Tableau n°7

Essai	[Amorceur] mole.1^{-1}	Rendement (%)	Durée (h)
1	5.10^{-3}	56	24
2	10^{-3}	55	24
3	10^{-3}	43	1
4	5.10^{-4}	44	2
5	10^{-4}	22	2
6	5.10^{-5}	28	4
7	10^{-5}	4,5	4
8	10^{-5}	5,4	7
9	5.10^{-6}	1,5	5
10	10^{-6}	1,7	7

Nous remarquons, d'après ces résultats, que pour pouvoir utiliser la méthode différentielle en copolymérisation cationique, avec une bonne reproductibilité et une durée de polymérisation de quelques dizaines de minutes, une concentration en amorceur voisine de 10^{-4} M sera nécessaire.

Ainsi dans les deux cas d'amorçage, celui-ci sera fait avec le minimum d'amorceur.

b. Système para-chlorostyrène/styrène

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Température : +25°C

$[\text{Monomère}] = 10^{-1}$ mole.l^{-1}

$[TiCl_4] = 3.10^{-3}$ mole.l^{-1}

$[\emptyset_3C^+, SbF_6^-] = 10^{-4}$ mole.l^{-1}

Nous avons obtenu les résultats donnés dans le tableau n°8.

Tableau n°8

Amorceur	r_1	r_2
$TiCl_4$	0,4 ± 0,2	3,9 ± 0,9
$\emptyset_3C^+, SbF_6^-$	0,64 ± 0,07	4,0 ± 0,3

c. Système méta-chlorostyrène/styrène

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Température : +25°C

$[\text{Monomère}] = 10^{-1}$ mole.l^{-1}

$[TiCl_4] = 3.10^{-3}$ mole.l^{-1}

$[\phi_3C^+, SbF_6^-] = 1,5.10^{-4}$ mole.l^{-1}

Les résultats obtenus figurent dans le tableau n°9.

Tableau n°9

Amorceur	r_1	r_2
$TiCl_4$	0,37 ± 0,05	3,7 ± 0,1
ϕ_3C^+, SbF_6^-	0,50 ± 0,04	3,5 ± 0,1

d. Système ortho-chlorostyrène/styrène

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Température : +25°C

$[\text{Monomère}] = 10^{-1}$ mole.l^{-1}

$[TiCl_4] = 3.10^{-3}$ mole.l^{-1}

$[\phi_3C^+, SbF_6^-] = 3.10^{-4}$ mole.l^{-1}

Les résultats sont reportés dans le tableau n°10.

Tableau n°10

Amorceur	r_1	r_2
$TiCl_4$	0,8 ± 0,1	4,3 ± 0,3
$\emptyset_3C^+,SbF_6^-$	0,55 ± 0,07	1,1 ± 0,1

e. Influence de la température

Ceci a été étudié sur le couple para-chlorostyrène/styrène.

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $\emptyset_3C^+,SbF_6^-$

$[\text{Monomère}] = 10^{-1}$ mole.l^{-1}

$[\text{Amorceur}] = 10^{-4}$ mole.l^{-1}

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau n°11.

Tableau n°11

θ (°C)	r_1	r_2
25	0,64 ± 0,07	4,0 ± 0,3
10	0,7 ± 0,1	3,6 ± 0,2

Il est à noter que cette variation des rapports de réactivité en fonction de la température est du même ordre de grandeur qu'en présence de $TiCl_4$ comme amorceur.

f. Discussion des résultats

Les études relatives aux mécanismes des polymérisations cationiques des composés éthyléniques amorcées par les acides de Lewis n'ont pas permis d'apporter jusqu'à présent de solution définitive au problème du mécanisme de l'amorçage et à celui de la nature des extrêmités actives.

L'extrêmité active d'une chaîne croissante est chargée positivement ; elle est associée à un contre-ion négatif. Il est impossible de préciser s'il s'agit de liaisons polaires, de paires d'ions ou d'ions libres. De plus, dans le cas des amorceurs du type acide de Lewis, ce contre-ion n'est pas connu ; alors qu'il l'est, pour les sels à carbocation stable.

Les résultats obtenus pour les systèmes méta-chlorostyrène/ styrène et para-chlorostyrène/styrène montrent que l'influence du contre-ion est négligeable et cela quelle que soit la température de polymérisation.

Il semblerait ainsi que la copolymérisation se déroule d'une façon identique, que l'amorceur soit presque entièrement consommé (cas de $\emptyset_3C^+,SbF_6^-$, d'après LEDWITH (23)) ou que seule une très faible fraction de l'amorceur soit utilisé, le reste se complexant avec le monomère (cas de $TiCl_4$, théorie couramment admise).

En ce qui concerne l'ortho-chloro styrène, sa réactivité augmente lorsque la copolymérisation est amorcée par le sel à carbocation stable : $1/r_2$ varie de 0,23 ($TiCl_4$) à 0,91 ($\emptyset_3C^+$).

Ceci est sans doute dû au fait que le chlore, en position ortho, gêne davantage l'approche de SbF_6^- que du contre-ion existant lors de l'amorçage par $TiCl_4$; l'éloignement du contre-ion favorise l'approche du monomère, ce qui peut expliquer la plus grande réactivité de l'ortho-chloro styrène amorcé par ($\emptyset_3C^+,SbF_6^-$).

4) Influence du cation de référence

Un classement de monomères se fait pour un cation de référence donné, généralement le cation styrènique. COHEN (17) a étudié l'influence sur le classement du changement du cation de référence.

Pour notre part nous nous sommes intéressés plus particulièrement à un système de trois monomères, car il serait intéressant de pouvoir prévoir la valeur des rapports de réactivité.

O'DRISCOLL (18) a étudié, d'une façon théorique, un système de trois monomères M_i, M_j, M_k et a établi la relation suivante :

$$r_{ik} = r_{ij} \cdot r_{jk}$$

Cette relation ayant été établie pour :

$$r_{ij} \cdot r_{ji} = r_{ik} \cdot r_{ki} = r_{jk} \cdot r_{kj} = 1$$

Nous avons considéré les trois monomères suivants :

M_1 para-chlorostyrène

M_2 styrène

M_3 para-méthylstyrène.

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Température : 0°C

Amorceur : $TiCl_4$

$[\text{Monomère}] = 5.10^{-2}$ mole.l^{-1}

$[\text{Amorceur}] = 2.10^{-3}$ mole.l^{-1}

Nous avons obtenu les rapports de réactivité suivants :

$r_{12} = 0,4 \pm 0,09$ $\quad r_{21} = 3,8 \pm 0,3$ $\quad r_{12} \cdot r_{21} = 1,5$ (fig. A_4)

$r_{32} = 2,9 \pm 0,3$ $\quad r_{23} = 0,48 \pm 0,06$ $\quad r_{32} \cdot r_{23} = 1,4$ (réf. 2)

$r_{13} = 0,10 \pm 0,05$ $\quad r_{31} = 10,0 \pm 0,5$ $\quad r_{13} \cdot r_{31} = 1$ (fig. A_{20})

Nous avons obtenu ainsi trois systèmes de trois monomères et nous avons chaque fois comparé les valeurs de r_{ik} aux produits $r_{ij} \cdot r_{jk}$ (voir tableau n°12).

Tableau n°12

Monomère	i	j	k	r_{ij}	r_{jk}	r_{ik} calculé	r_{ik} expérim
M_1 : Cl-St	1	2	3	0,4	0,48	0,2	0,1
M_2 : St	2	3	1	0,48	10,0	4,8	3,8
M_3 : Me-St	3	1	2	10,0	0,4	4,0	2,9

L'ensemble de ces résultats est représenté par la figure n°4.

Les valeurs prévues par la formule de O'DRISCOLL ne concordent pas toujours avec les valeurs observées. Mais ainsi que nous l'avions signalé précédemment, O'DRISCOLL a établi sa relation en supposant les produits de la forme $r_{ij} \cdot r_{ji}$ égaux à l'unité, ce qui est rarement le cas pour nos systèmes de monomères. Cependant comme l'avait déjà fait remarquer COHEN (17), l'application de la relation de O'DRISCOLL permet, même quand la relation $r_{ij} \cdot r_{ji} = 1$ n'est pas exactement vérifiée, d'avoir la position relative d'un monomère par rapport à deux autres en ce qui concerne leur réactivité.

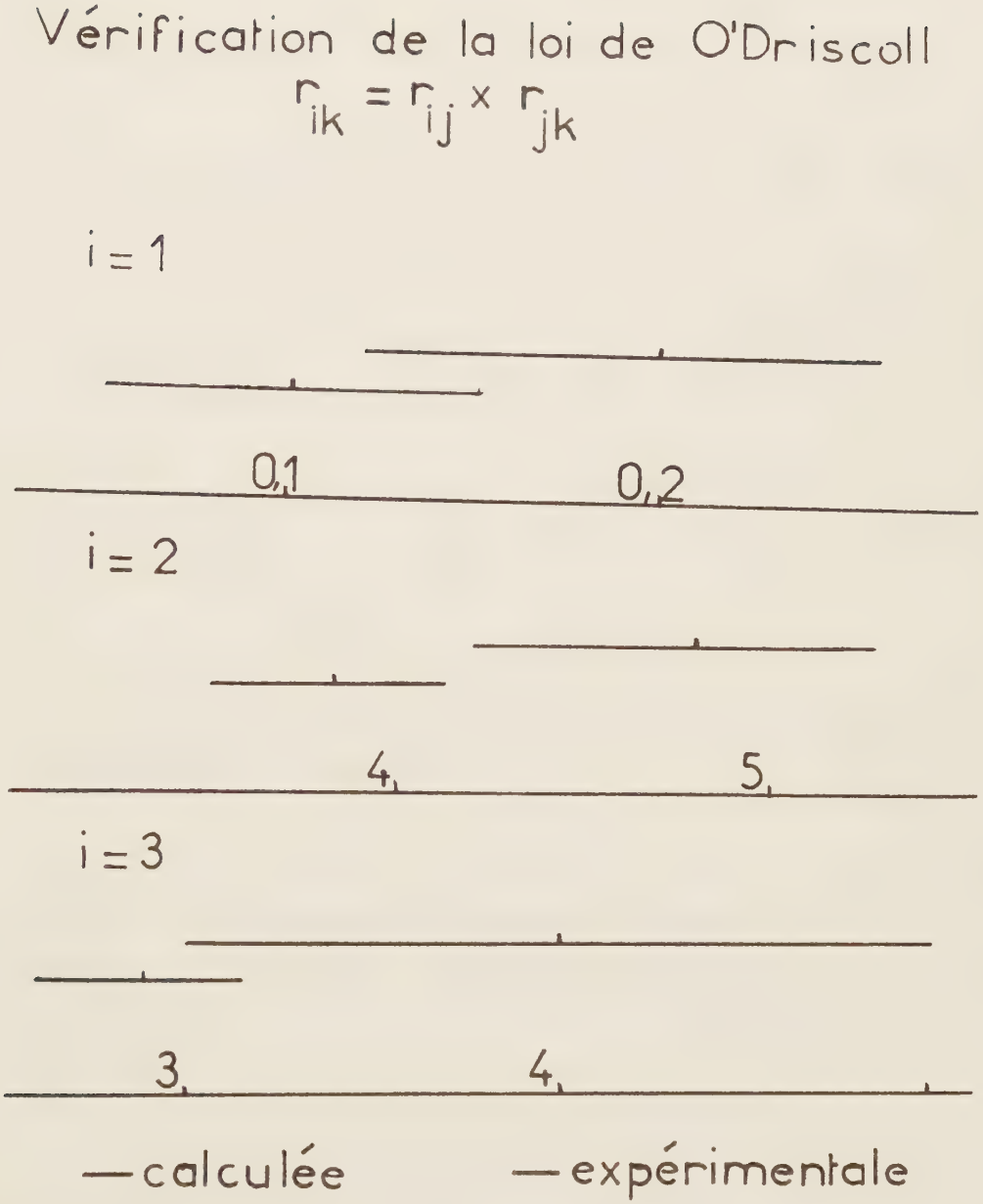

Vérification de la loi de O'Driscoll
$r_{ik} = r_{ij} \times r_{jk}$
i = 1
0,1
0,2
i = 2
4,
5,
i = 3
3,
4,
— calculée
— expérimentale

Figure n°4

B - FRACTIONNEMENT DE CERTAINS COPOLYMERES OBTENUS

La chromatographie par perméation de gel (C.P.G.) est une méthode de fractionnement des polymères.

Nous l'avons utilisée pour déterminer si nous étions en présence d'un vrai copolymère, dont la composition reste constante quelle que soit la masse moléculaire.

I - Généralités sur la C.P.G.

1) Principe

Les substances en solution sont envoyées dans des colonnes garnies d'un gel poreux.

Les dimensions des pores sont choisies de telle façon qu'une partie seulement des molécules peut y pénétrer, les autres, trop grosses, passant entre les grains de gel, parcourreront un chemin plus court. Ainsi, dans cette technique, les plus grosses molécules sortent les premières.

La détection en sortie de colonne peut se faire en suivant soit l'indice de réfraction soit l'absorption dans un domaine spectral déterminé de la solution.

On peut opérer sur un appareil dit préparatif, avec des quantités de produits importantes, afin d'obtenir des fractions relativement peu dispersées et en quantité suffisante pour effectuer les mesures physiques ou chimiques désirées.

2) Appareillage

Nous avons utilisé un chromatographe WATERS ASSOCIATES CHROMATOPREP 100.

Il comporte quatre sections :

- un système d'alimentation
- un système d'injection
- une série de colonnes
- un système de détection
- un collecteur de fraction
- une vanne de recyclage.

a. Système d'alimentation

Il comprend :

- un réservoir de solvant
- une pompe à débit constant réglable assurant l'élution du solvant dans les colonnes.

b. Système d'injection

Par commande d'une vanne, on introduit la solution dans le circuit d'aspiration de la pompe. Un dispositif de sécurité comprenant une cellule photo-électrique évite l'introduction de bulles d'air dans le circuit.

c. Colonnes

Elles sont en acier inoxydable, de diamètre interne 5 cm et de longueur 1,20 m.

Elles sont remplies d'un gel de polystyrène réticulé.

d. Système de détection

La détection est assurée par un réfractomètre différentiel, connecté à un enregistreur potentiométrique, la thermostatation étant assurée par deux bains thermostatiques montés en série.

e. Collecteur de fraction

Il est constitué de 5 rangées de 8 récipients pouvant recevoir 250 ml de liquide. Le passage d'un récipient au suivant est commandé par un timer, de sorte que l'on recueille :

volume de la fraction = débit de la pompe x temps de collection.

En général le débit est de 35 ml/mn et le temps de collection de 3 mn.

3) Mode opératoire

Le copolymère est dissous dans un solvant, les concentrations des solutions étant voisines de 1 % (en poids).

Le solvant utilisé doit être un bon solvant des polymères à étudier et posséder une viscosité assez faible. Nous avons toujours utilisé le benzène.

II - Résultats et interprétation

1) Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé la copolymérisation du para-chlorostyrène (M_1) et du styrène (M_2) à diverses concentrations des deux monomères et dans deux solvants (voir tableau n°13).

Tableau n°13

Essai	Solvant	Fraction de M_1	Temps (mn)	Rendement (%)
1	$C_2H_4Cl_2$	0,25	2	80
2	$C_2H_4Cl_2$	0,50	5	78
3	$C_2H_4Cl_2$	0,75	16	75
4	CH_2Cl_2	0,50	5	64
5	CH_2Cl_2	0,75	11	63

Conditions expérimentales :

Température : 0°C

Amorceur : $TiCl_4$

$[\text{Monomère}] = 2.10^{-1}$ mole.l^{-1}

$[\text{Amorceur}] = 10^{-2}$ mole.l^{-1}

Pour chacune de ces expériences, nous avons déterminé la composition des différentes fractions obtenues, en dosant, par infrarouge (pic à 1100 cm^{-1}), la quantité de chlorostyrène contenue dans chaque fraction.

Les résultats sont reportés dans les tableaux n°14 et 15.

Tableau n°14

ESSAI n°1			ESSAI n°2			ESSAI n°3		
Fraction	M	C	Fraction	M	C	Fraction	M	C
1	4	15,2	1	2	35,7	1	2	63,0
2	8	15,7	2	2	38,0	2	6	66,0
3	17	16,5	3	6	38,0	3	17	69,7
4	20	17,5	4	15	41,5	4	18	70,2
5	17	20,2	5	16	42,7	5	19	75,0
6	12	22,2	6	22	42,7	6	18	75,0
7	7	23,7	7	17	47,0	7	9	73,4
8	3	21,0	8	6	49,7	8	6	73,0
9	3	19,5	9	6	44,5	9	2	70,0
10	1	17,0	10	4	44,2	10	1	62,5
Copolymère		21,7	Copolymère		46,2	Copolymère		73,0

Tableau n°15

ESSAI n°4			ESSAI n°5		
Fraction	C	M	Fraction	M	C
1	30,2	4	1	18	59,0
2	32,2	7	2	22	61,7
3	36,0	13	3	21	62,2
4	38,7	20	4	20	63,5
5	39,2	23	5	14	63,5
6	40,0	14	6	3	67,5
7	40,7	8	7	0,5	62,7
8	39,0	8			
9	35,5	0,5			
Copolymère		39,0	Copolymère		63,0

Notation : dans les deux tableaux précédents, nous avons utilisé les notations suivantes :

M : pourcentage de polymère de chaque fraction par rapport à la quantité injectée.

C : concentration (en %) de para-chlorostyrène dans le copolymère.

2) Interprétation des résultats

L'ensemble de ces résultats montre que, le long de la courbe de distribution des masses molaires, la composition du copolymère reste sensiblement la même. De plus l'influence du solvant semble négligeable.

Lors de la détermination des rapports de réactivité, le copolymère est précipité dans le méthanol. Lors de cette opération il y a un fractionnement puisque les très faibles masses (les oligomères) ne précipitent pas. Cette étude prouve que l'erreur commise en dosant le copolymère précipité est négligeable par rapport aux erreurs de mesure.

ETUDE THEORIQUE

DE LA

REACTIVITE DES MONOMERES

PAR LA

CHIMIE QUANTIQUE

E T U D E E N C H I M I E Q U A N T I Q U E

A - Généralités

Cette étude a pour but de déterminer des classements de monomères en utilisant les résultats de calculs théoriques faits à l'aide des méthodes de HÜCKEL et POPLE et de les comparer aux classements obtenus avec les valeurs expérimentales de $1/r_2$.

Dans la méthode de HÜCKEL les calculs de chimie quantique sont effectués en utilisant la méthode L.C.A.O. avec approximation zéro. Dans ce cas les intégrales classiques (coulomb, résonance) sont considérées comme des paramètres auxquels on attribue des valeurs semi-empiriques et les intégrales de recouvrement sont négligées.

Dans la méthode de POPLE, avec l'approximation CNDO IV, toutes les intégrales sont calculées et la géométrie des molécules est prise en considération.

Ces méthodes nous permettent de calculer pour chaque atome certaines grandeurs classiques :

a. Charges totales

On calcule la fraction de charge portée par le sommet considéré dans toutes les orbitales occupées.

Si l'orbitale contient deux électrons :

$$Q_r = 2 \sum_i C_{ir}^2$$

b. Densités frontières

Dans le cas d'une attaque électrophile, la densité frontière est celle de l'orbitale pleine de plus haute énergie (pour un sommet r considéré) :

$$F = 2\, C_r^2$$

c. Superdélocalisabilité

Cette grandeur est définie comme étant la somme des charges partielles tempérées au même niveau d'énergie, pour les orbitales occupées.

$$S_r = 2 \sum_i \frac{C_{ir}^2}{y_i}$$

d. Energie de stabilisation

Si un monomère R forme par son sommet r une liaison avec le sommet s du cation S, il en résulte une énergie de stabilisation $(\Delta E)_{rs}$, définie par la relation :

$$(\Delta E)_{rs} = -2 \left[\sum_m^{occ} \sum_n^{inocc} - \sum_m^{inocc} \sum_n^{occ} \right] \frac{a_{rm}^2\, b_{sn}^2\, \beta_{rs}^2}{E_m - E_n}$$

Notations :

occ : orbitales totalement occupées

inocc : orbitales totalement vides

E_m : valeur propre de la $m^{ième}$ orbitale de R

E_n : valeur propre de la $n^{ième}$ orbitale de S

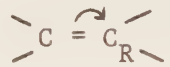
a_{rm} : coefficient de la $r^{ième}$ orbitale atomique dans le $m^{ième}$ orbitale moléculaire du monomère R

b_{sn} : coefficient de la $s^{ième}$ orbitale atomique dans la $n^{ième}$ orbitale moléculaire du cation S.

On peut, d'après les valeurs de $(\Delta E)_{rs}$, classer les monomères par ordre de réactivité, car plus $(\Delta E)_{rs}$ est élevée, plus l'attaque est favorisée, donc plus le monomère est réactif.

e. Energie de localisation

L'énergie de localisation W_R est l'énergie nécessaire pour localiser le doublet d'électrons π sur l'atome R.



Plus W_R est faible, plus la réactivité est élevée.

B - Résultats et interprétation

1) Résultats de chimie quantique

Dans la méthode de HUckel, les valeurs des intégrales de Coulomb et de résonance utilisées sont celles préconisées par l'équipe des chercheurs de l'Université de Kyoto (19). Les paramètres seront les suivants :

$$\alpha_{Cl} = \alpha + 1,8$$

$$\alpha_{adj} = \alpha + 0,3$$

$$\beta_{C-Cl} = 0,6\beta$$

α_{Cl} et α_{adj} représentent respectivement les intégrales de Coulomb d'un atome de chlore et de l'atome de carbone adjacent, et β_{C-Cl} est l'intégrale de résonance de la liaison C - Cl.

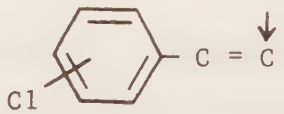
Nous avons résumé les résultats qui nous permettent des comparaisons dans les tableaux n° 1 à 5.

2) Exploitation des résultats

a. Position de l'attaque

Les déterminations de la superdélocalisabilité indiquent le sommet sur lequel l'attaque est la plus probable. En effet celle-ci aura lieu sur le carbone ayant la plus grande superdélocalisabilité.

Pour les quatre monomères étudiés, ainsi que pour la majorité des monomères styréniques, l'attaque se fera sur le sommet 8.



b. Energie de stabilisation et réactivité

* La comparaison des énergies de stabilisation calculée par la méthode de HÜCKEL nous permet d'effectuer un classement des monomères pour un cation de référence. Nous avons considéré divers cations de référence, à savoir les cations benzyle, styryle, o-chloro styryle, m-chloro styryle et p-chlorostyryle. Les résultats obtenus montrent que l'ordre de réactivité des monomères est le même, quel que soit le cation de référence.

La méthode de POPLE permet également de déterminer les énergies de stabilisation, cependant le programme CNDO IV étant très récent, il ne nous a pas été possible de les calculer sur ordinateur. Nous donnons ici le classement théorique de cette méthode, basé sur les valeurs des superdélocalisabilités des sommets 8.

Nous obtenons les classements suivants :

HÜCKEL :

chloro-4 styrène $\simeq$ chloro-2 styrène $<$ chloro-3 styrène $\leqslant$ styrène

POPLE :

chloro-4 styrène $<$ chloro-2 styrène $\leqslant$ chloro-3 styrène $<$ styrène.

La comparaison des réactivités expérimentales, évaluée d'après $1/r_2$, nous avait donné le classement suivant :

chloro-4 styrène $\leqslant$ chloro-2 styrène $<$ chloro-3 styrène $<$ styrène.

Nous obtenons une très bonne concordance entre ce classement expérimental et les classements théoriques précédents.

* D'autre part, d'après les énergies de stabilisation calculées par la méthode de HÜCKEL nous pouvons établir un classement des réactivités des différents cations par rapport à un même monomère.

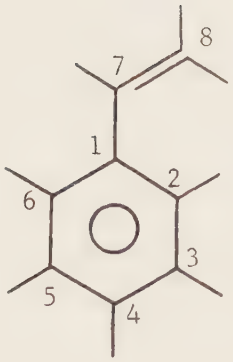
Quel que soit le monomère considéré nous obtenons toujours le même ordre :

o-chloro styryle $<$ m-chloro styryle $\simeq$ styryle $<$ para-chloro styryle $<$ benzyle

Ce classement théorique pourrait être comparé à un classement expérimental basé sur les valeurs de k_{i2}, en prenant le styrène comme monomère. Mais pour calculer k_{i2} il faudrait connaître les valeurs de E_{ii} et S_{ii}, valeurs qui n'ont pas encore été déterminées.

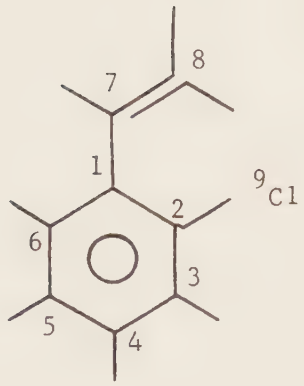
* Lors de la vérification de la relation de O'DRISCOLL, nous avons étudié le comportement du système : para-chloro styrène - styrène - para-méthyl styrène. D'après les valeurs de $1/r_2$, nous obtenons le classement expérimental suivant : para-chloro styrène $<$ styrène $<$ para-méthyl styrène. Ce classement est parfaitement en accord avec la chimie quantique.

En conclusion, nous pouvons noter qu'il est maintenant possible d'interpréter, d'une manière satisfaisante, la réactivité des monomères en terme d'énergie de stabilisation, due à une conjugaison dans l'état de transition, de la même manière qu'en polymérisation cationique.



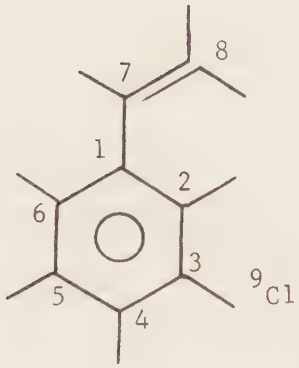
SOMMET	HUCKEL						POPLE
	$(\Delta E)_{rs}$					S_r	S_r
	/(Benz)$^{\oplus}$	/(Sty)$^{\oplus}$	/(O-Cl)$^{\oplus}$	/(m-Cl)$^{\oplus}$	/(p-Cl)$^{\oplus}$		
1	0,580	0,535	0,527	0,535	0,538	0,761	1,591
2	0,695	0,634	0,626	0,635	0,639	0,931	1,771
3	0,631	0,584	0,575	0,585	0,588	0,829	1,672
4	0,681	0,621	0,613	0,621	0,625	0,911	1,741
5	0,631	0,584	0,575	0,585	0,588	0,829	1,674
6	0,695	0,634	0,626	0,635	0,639	0,931	1,766
7	0,681	0,621	0,612	0,621	0,625	0,911	1,602
8	0,910	0,807	0,800	0,807	0,815	1,266	1,893

Tableau CQ 1



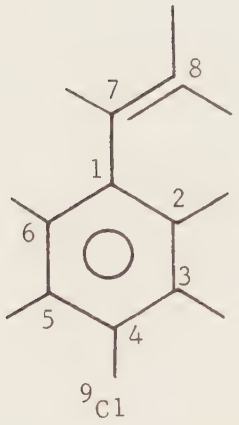
SOMMET	HUCKEL						POPLE
	$(\Delta E)_{rs}$					S_r	S_r
	/(Benz)$^{\oplus}$	/(Sty)$^{\oplus}$	/(O-Cl)$^{\oplus}$	/(m-Cl)$^{\oplus}$	/(p-Cl)$^{\oplus}$		
1	0,574	0,528	0,521	0,529	0,532	0,749	1,542
2	0,679	0,623	0,614	0,623	0,627	0,911	1,728
3	0,627	0,579	0,571	0,580	0,583	0,820	1,612
4	0,680	0,620	0,612	0,621	0,625	0,910	1,699
5	0,623	0,577	0,568	0,577	0,580	0,815	1,423
6	0,695	0,634	0,626	0,634	0,639	0,931	1,660
7	0,680	0,620	0,612	0,621	0,625	0,910	1,588
8	0,900	0,799	0,792	0,799	0,806	1,250	1,838
9	0,792	0,763	0,745	0,764	0,767	1,156	

Tableau CQ 2



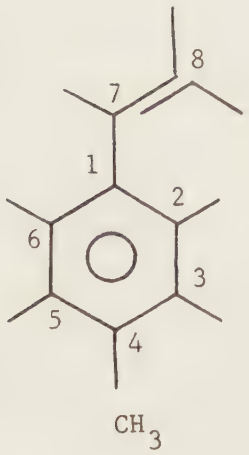
SOMMET	HUCKEL						POPLE
	$(\Delta E)_{rs}$					S_r	S_r
	/(Benz)$^{\oplus}$	/(Sty)$^{\oplus}$	/(o-Cl)$^{\oplus}$	/(m-Cl)$^{\oplus}$	/(p-Cl)$^{\oplus}$		
1	0,579	0,534	0,526	0,534	0,538	0,760	1,282
2	0,691	0,629	0,621	0,629	0,634	0,922	1,710
3	0,618	0,574	0,565	0,575	0,578	0,812	1,624
4	0,676	0,615	0,607	0,615	0,620	0,901	1,739
5	0,631	0,584	0,575	0,584	0,588	0,829	1,568
6	0,687	0,627	0,619	0,627	0,631	0,917	1,726
7	0,681	0,621	0,613	0,621	0,625	0,912	1,585
8	0,909	0,807	0,800	0,807	0,814	1,266	1,839
9	0,787	0,760	0,742	0,761	0,764	1,147	

Tableau CQ 3



SOMMET	HUCKEL						POPLE
	$(\Delta E)_{rs}$					S_r	S_r
	/(Benz)$^{\oplus}$	/(Sty)$^{\oplus}$	/(o-Cl)$^{\oplus}$	/(m-Cl)$^{\oplus}$	/(p-Cl)$^{\oplus}$		
1	0,572	0,527	0,519	0,527	0,530	0,746	1,527
2	0,694	0,634	0,625	0,634	0,638	0,930	1,724
3	0,626	0,579	0,570	0,579	0,582	0,819	1,628
4	0,666	0,610	0,602	0,611	0,615	0,892	1,160
5	0,626	0,579	0,570	0,579	0,582	0,819	1,629
6	0,694	0,634	0,625	0,634	0,638	0,930	1,339
7	0,680	0,621	0,612	0,621	0,625	0,910	1,584
8	0,900	0,799	0,791	0,799	0,806	1,249	1,831
9	0,792	0,763	0,745	0,764	0,766	1,155	

Tableau CQ 4



SOMMET	HUCKEL						POPLE
	$(\Delta E)_{rs}$					S_r	S_r
	/(Benz)$^{\oplus}$	/(Sty)$^{\oplus}$	/(o-Cl)$^{\oplus}$	/(m-Cl)$^{\oplus}$	/(p-Cl)$^{\oplus}$		
1	0,613	0,559	0,551	0,559	0,563	0,813	1,649
2	0,695	0,633	0,625	0,634	0,638	0,931	1,742
3	0,662	0,612	0,602	0,612	0,616	0,883	1,753
4	0,677	0,613	0,605	0,613	0,617	0,908	1,651
5	0,662	0,612	0,602	0,612	0,616	0,883	1,756
6	0,695	0,633	0,625	0,634	0,638	0,931	1,738
7	0,679	0,620	0,612	0,620	0,625	0,911	1,600
8	0,941	0,830	0,823	0,830	0,838	1,318	1,918

Tableau CQ 5

A N N E X E

Nous avons réuni ici les tableaux et les courbes qui nous ont permis de déterminer les rapports de réactivité que nous avons utilisés dans ce travail.

Notons que les mesures des rapports de réactivité ne peuvent s'obtenir de façon reproductible qu'avec des réactifs ayant subi une purification très poussée.

Pour chaque détermination de rapport de réactivité, nous avons travaillé avec des monomères fraîchement distillés, afin d'éviter la présence de dimères ou de trimères dans le monomère de départ ; avec des amorceurs exempts de toute impureté et de toute trace d'hydrolyse ; et avec des solvants purifiés et séchés de façon rigoureuse.

Notation :

N_1 : fraction molaire du monomère 1

m_1 : masse du monomère 1 dans le copolymère obtenu (en g)

m_2 : masse du monomère 2 dans le copolymère obtenu (en g)

a, b : valeurs des paramètres des équations du type $r_2 = a\, r_1 + b$, calculés à partir de m_1, m_2, N_1 et N_2.

I - Influence de la nature du solvant

Conditions expérimentales :

Température : 5°C

Amorceur : $TiCl_4$

$[Monomère] = 0,01 \text{ mole.}1^{-1}$

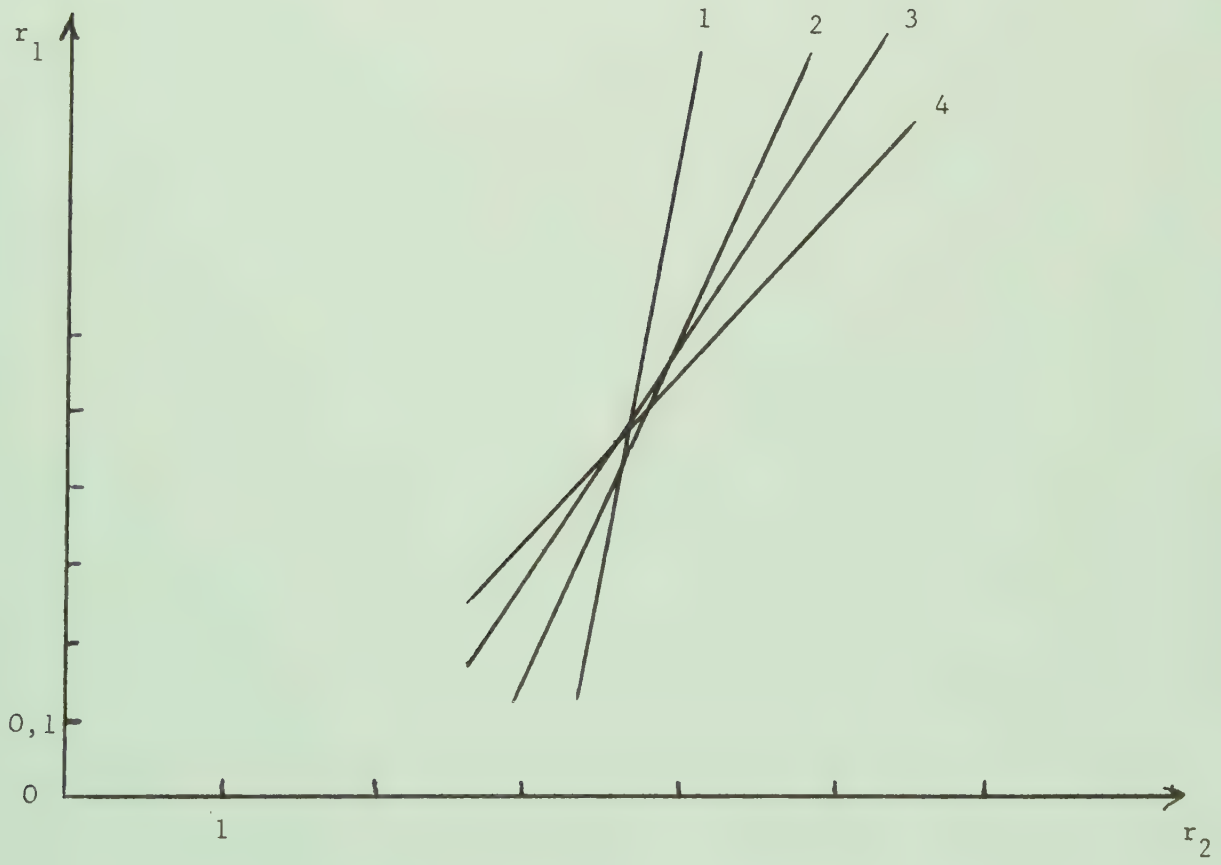
$[Amorceur] = 0,2 \text{ mole.}1^{-1}$

L'amorceur est introduit en solution dans le chlorure de méthylène.

CCl_4

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,705	7,295	0,86	3,21	6,45
2	0,4	1,69	6,31	2,20	2,64	7,43
3	0,5	2,33	5,67	3,10	2,10	6,27
4	0,6	3,26	4,74	4,34	1,50	9,82

tableau A_1



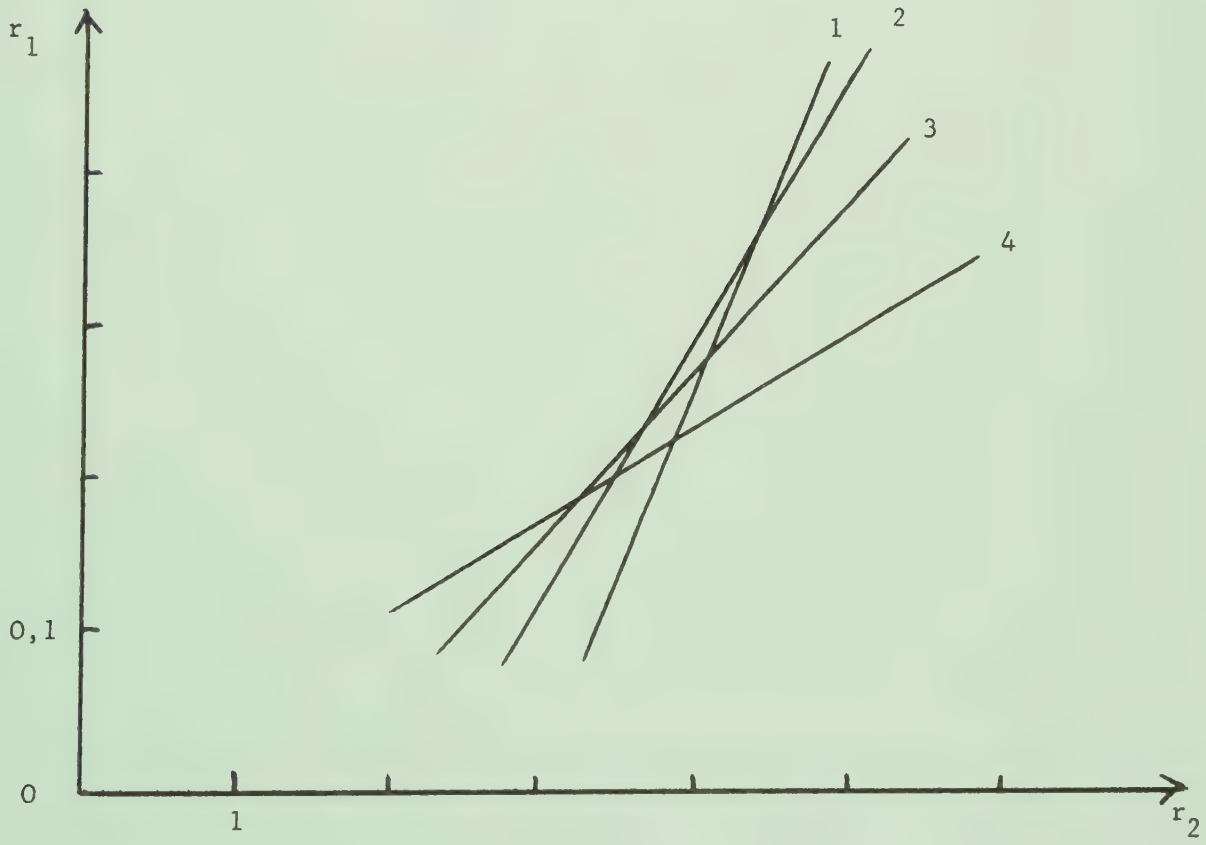
$r_1 = 0,51 \pm 0,09$
$r_2 = 3,7 \pm 0,2$

figure A_1

CH_2Cl_2

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,5	2,02	5,98	3,94	2,94	3,63
2	0,6	2,76	5,24	5,67	2,28	8,06
3	0,7	3,58	4,42	8,92	1,49	5,06
4	0,8	4,46	3,54	16,80	0,20	3,40

tableau A_2



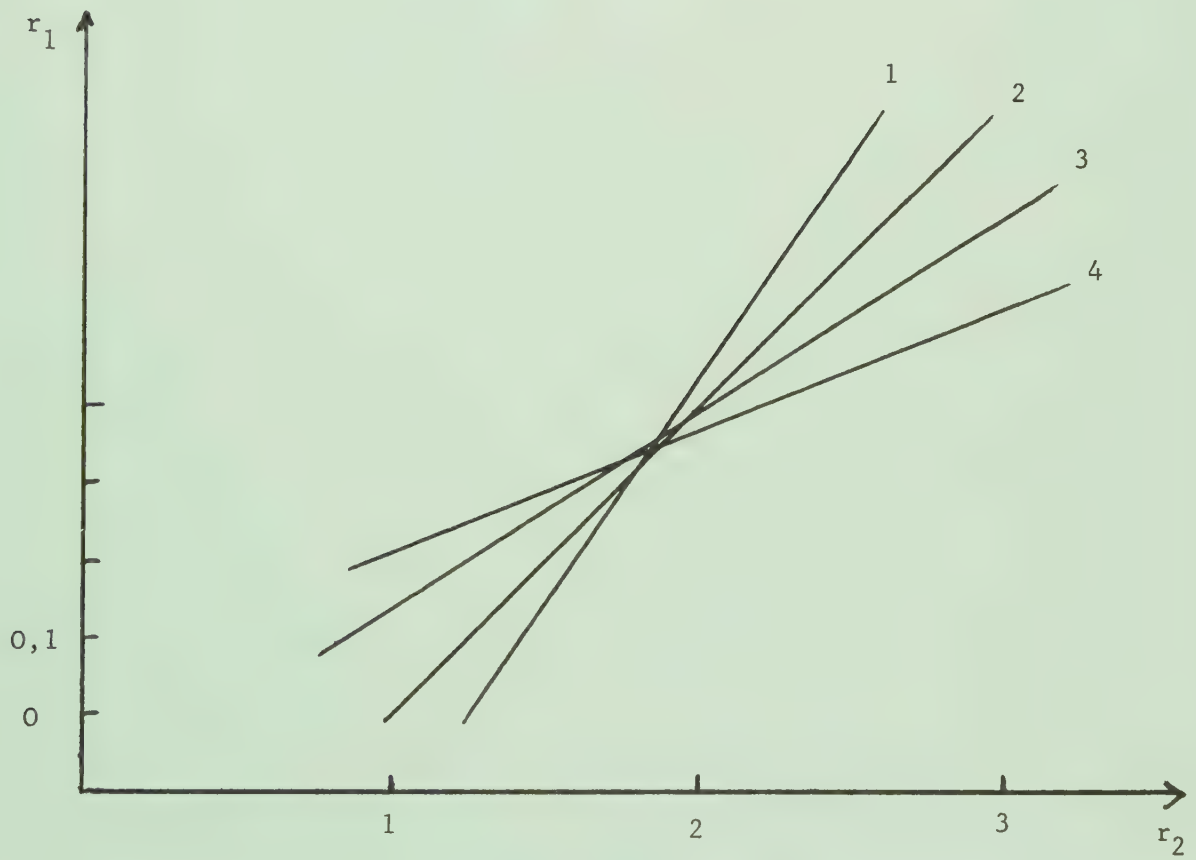
$r_1 = 0,24 \pm 0,08$
$r_2 = 3,7 \pm 0,7$

figure A_2

$C_6H_5NO_2$

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,4	2,52	5,48	1,28	1,26	8,53
2	0,5	3,18	4,82	2,01	1,01	6,43
3	0,6	4,00	4,00	3,00	0,50	7,42
4	0,7	4,80	3,20	4,83	-0,26	9,57

tableau A_3



$r_1 = 0,43 \pm 0,09$
$r_2 = 1,9 \pm 0,2$

figure A_3

II - Influence de la température de copolymérisation

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $TiCl_4$

$[\text{Monomère}] = 10^{-1}$ mole.l^{-1}

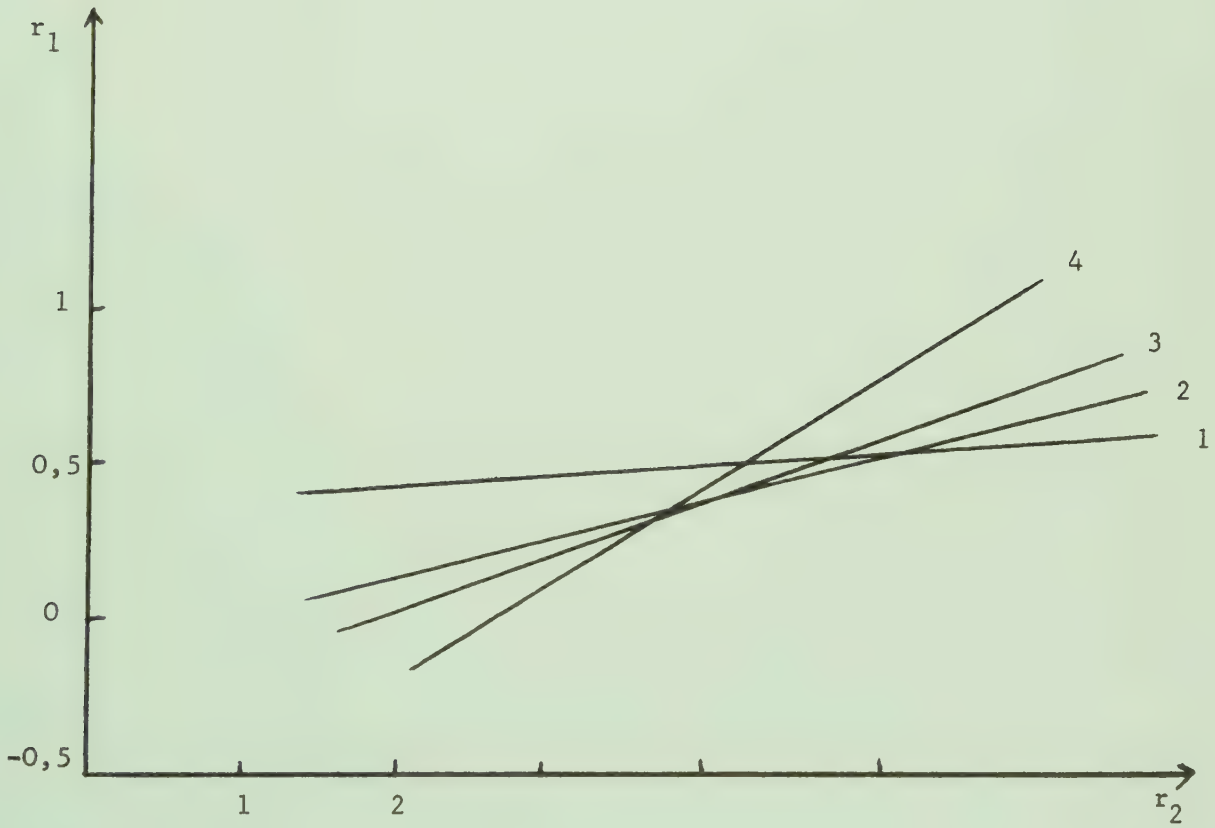
$[\text{Amorceur}] = 3.10^{-3}$ mole.l^{-1}

A_4	para-chlorostyrène/styrène
A_5	
A_6	
A_7	
A_8	méta-chlorostyrène/styrène
A_9	
A_{10}	
A_{11}	
A_{12}	ortho-chlorostyrène/styrène
A_{13}	
A_{14}	
A_{15}	

T = 25°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,5	1,15	2,85	3,29	2,29	4,62
2	0,60	2,92	5,08	5,19	1,97	12,14
3	0,7	3,90	4,10	7,62	0,93	14,79
4	0,8	5,31	2,69	10,72	-1,32	16,81

tableau A_4



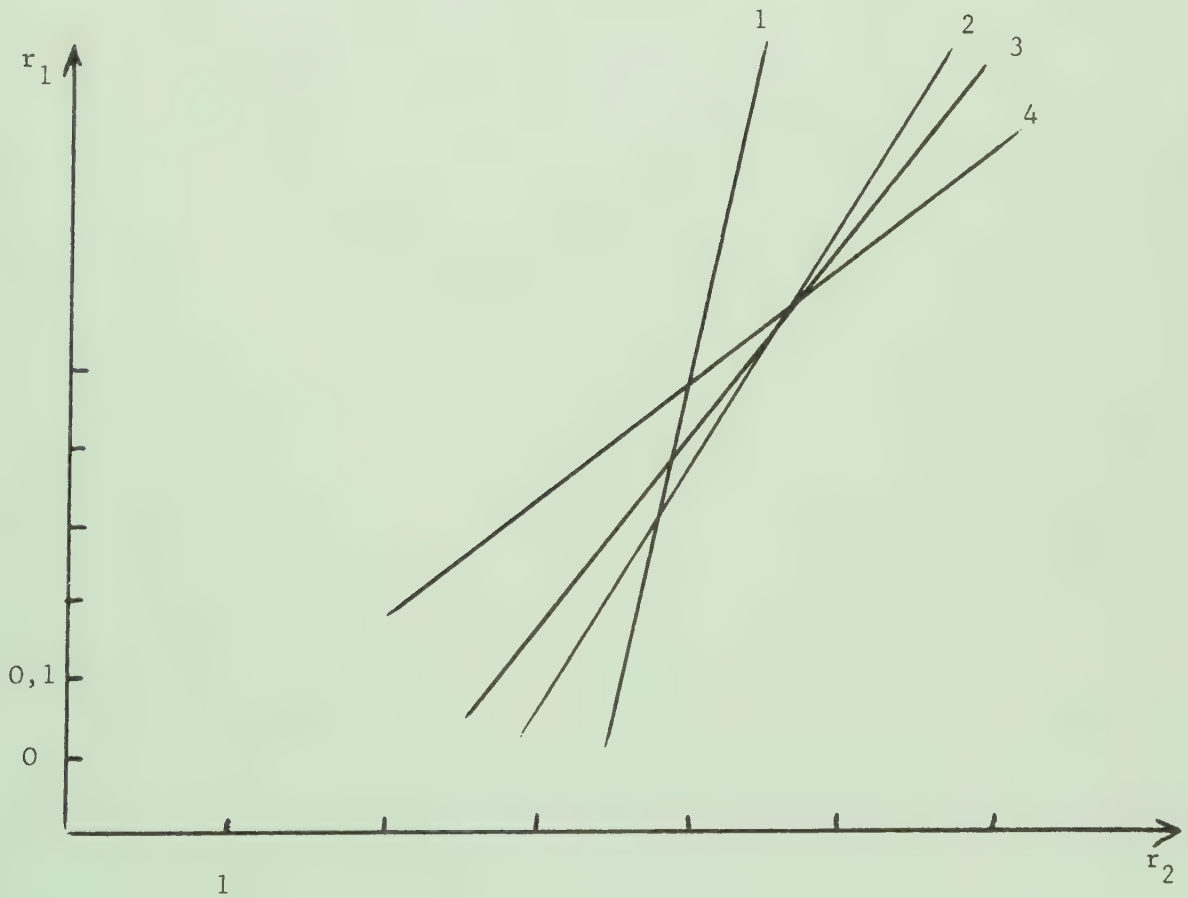
$r_1 = 0,4 \pm 0,2$
$r_2 = 3,9 \pm 0,9$

figure A_4

T = 0°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,35	3,65	0,95	3,57	7,7
2	0,4	0,79	3,21	2,40	2,93	7,6
3	0,5	1,11	2,89	3,46	2,46	4,95
4	0,6	1,52	2,48	5,15	1,93	8,62

tableau A_5



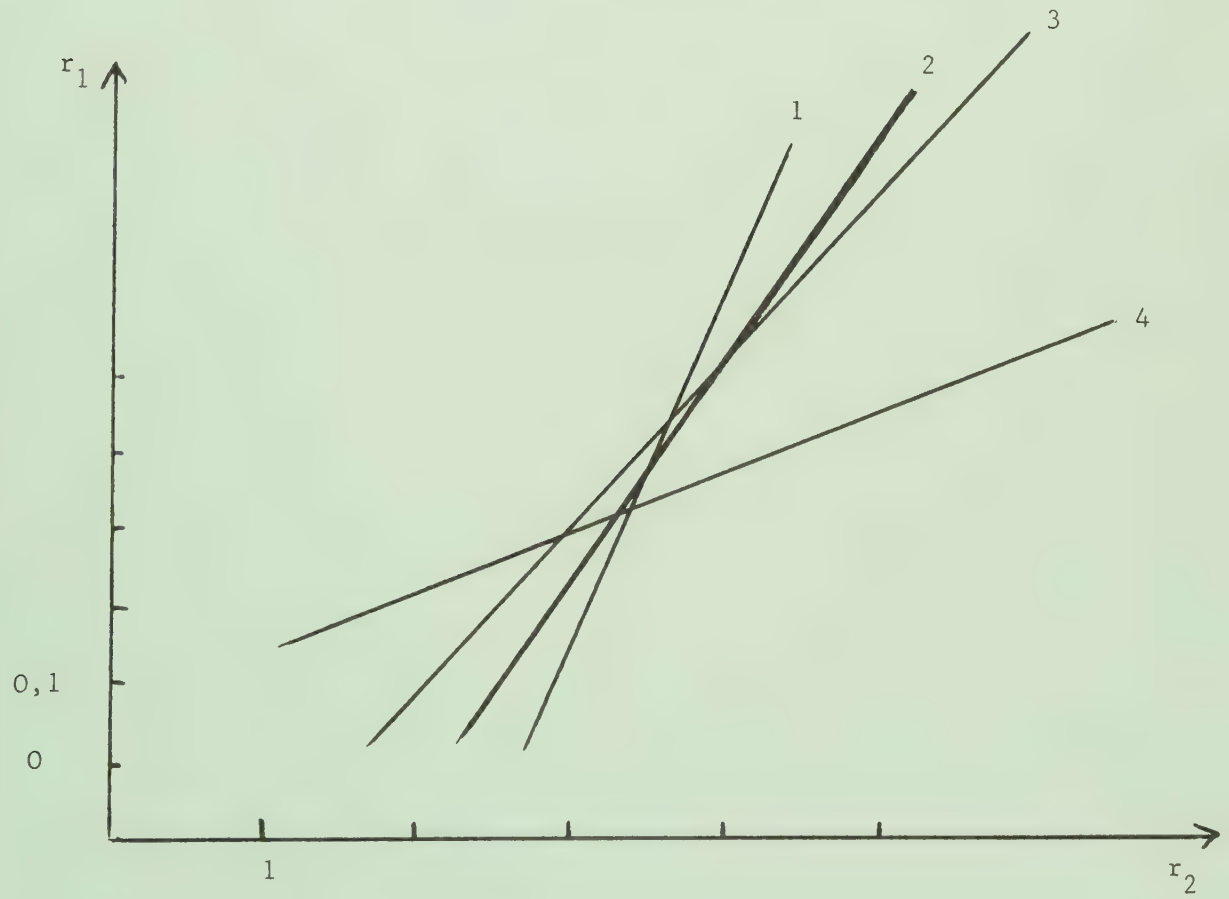
$r_1 = 0,40 \pm 0,09$
$r_2 = 3,8 \pm 0,3$

figure A_5

T = -30°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,4	0,84	3,16	2,22	2,67	9,12
2	0,5	1,17	2,83	3,22	2,22	3,96
3	0,6	1,57	2,43	4,63	1,59	7,34
4	0,8	2,54	1,46	12,16	-0,96	4,39

tableau A_6



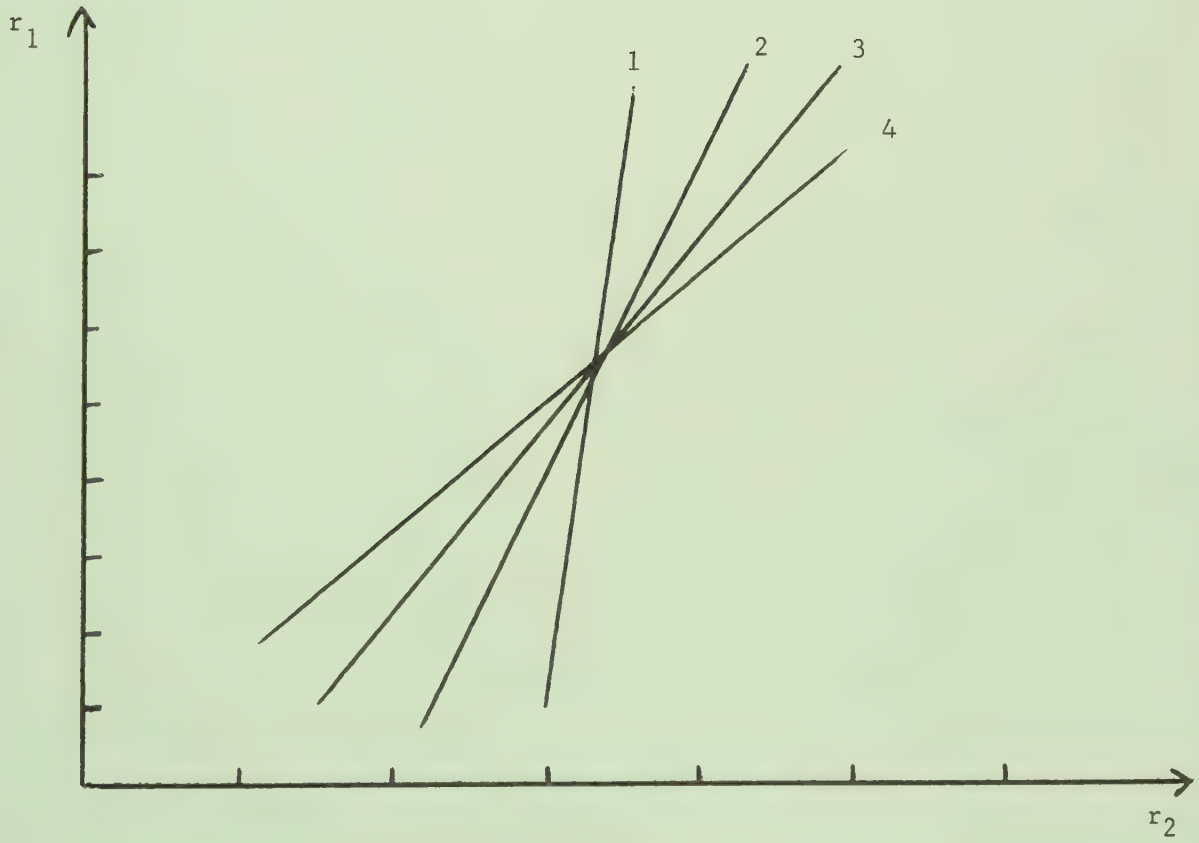
$r_1 = 0,40 \pm 0,06$
$r_2 = 3,5 \pm 0,4$

figure A_6

T = -75°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,76	7,24	0,79	2,91	8,06
2	0,5	2,56	5,44	2,82	1,82	9,73
3	0,6	3,42	4,58	4,00	1,17	12,20
4	0,7	4,40	3,40	5,88	0,18	9,15

tableau A_7



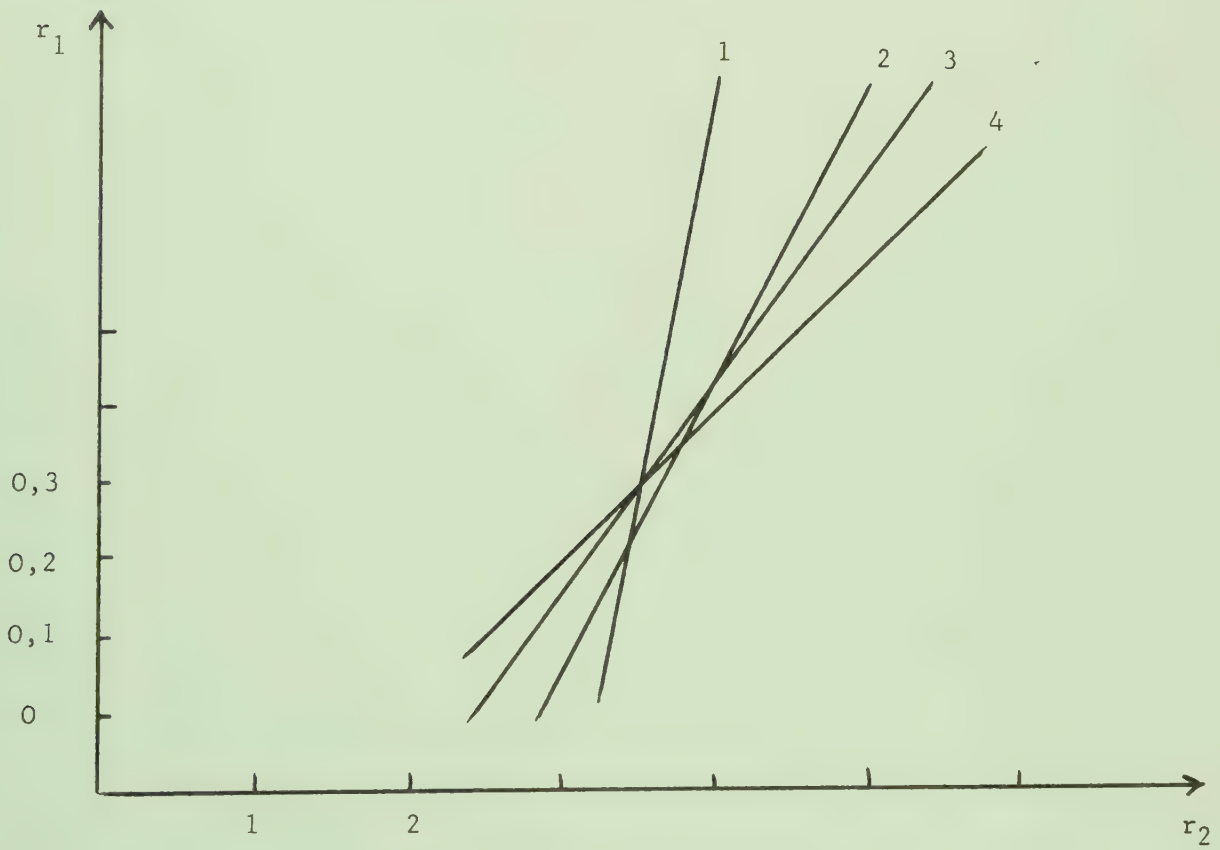
$r_1 = 0,54 \pm 0,02$
$r_2 = 3,33 \pm 0,06$

figure A_7

T = 25°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	8,68	91,32	0,874	3,248	7,27
2	0,4	20,13	79,87	2,345	2,851	1,71
3	0,5	27,60	72,40	3,480	2,480	4,29
4	0,6	36,75	63,25	5,150	1,934	1,75

tableau A_8



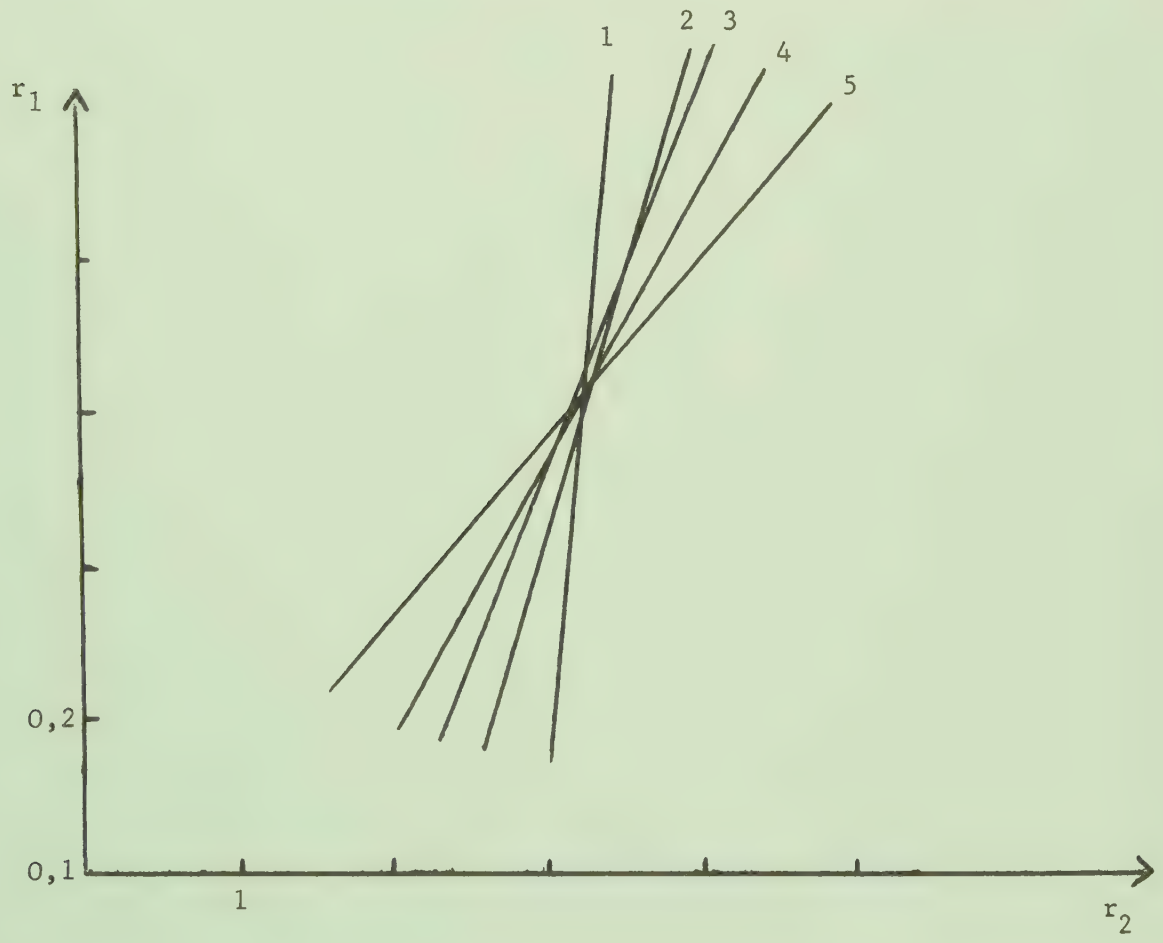
$r_1 = 0,37 \pm 0,05$
$r_2 = 3,7 \pm 0,2$

figure A_8

T = 0°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	9,42	90,58	0,799	2,947	16,3
2	0,4	22,44	77,56	2,042	2,397	9,47
3	0,5	30,37	69,63	3,049	2,049	16,9
4	0,6	40,11	59,89	4,466	1,478	8,39
5	0,7	51,21	48,79	6,898	0,623	6,07

tableau A_9



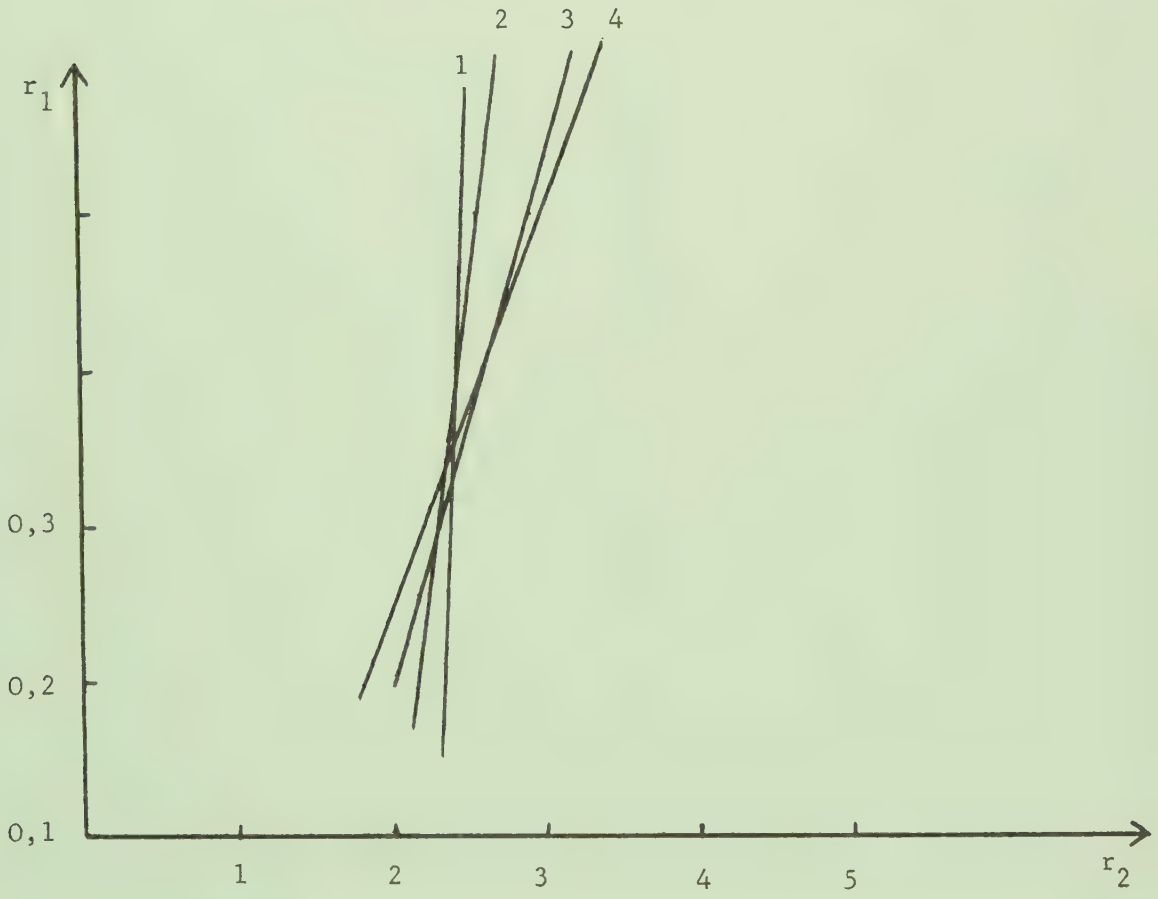
$r_1 = 0,38 \pm 0,04$
$r_2 = 3,2 \pm 0,1$

figure A_9

T = -30°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	11,81	88,19	0,620	2,232	3,0
2	0,4	26,15	73,85	1,669	1,837	7,0
3	0,5	33,7	66,3	2,616	1,616	6,4
4	0,6	43,94	56,06	3,816	1,044	7,2

Tableau A_{10}



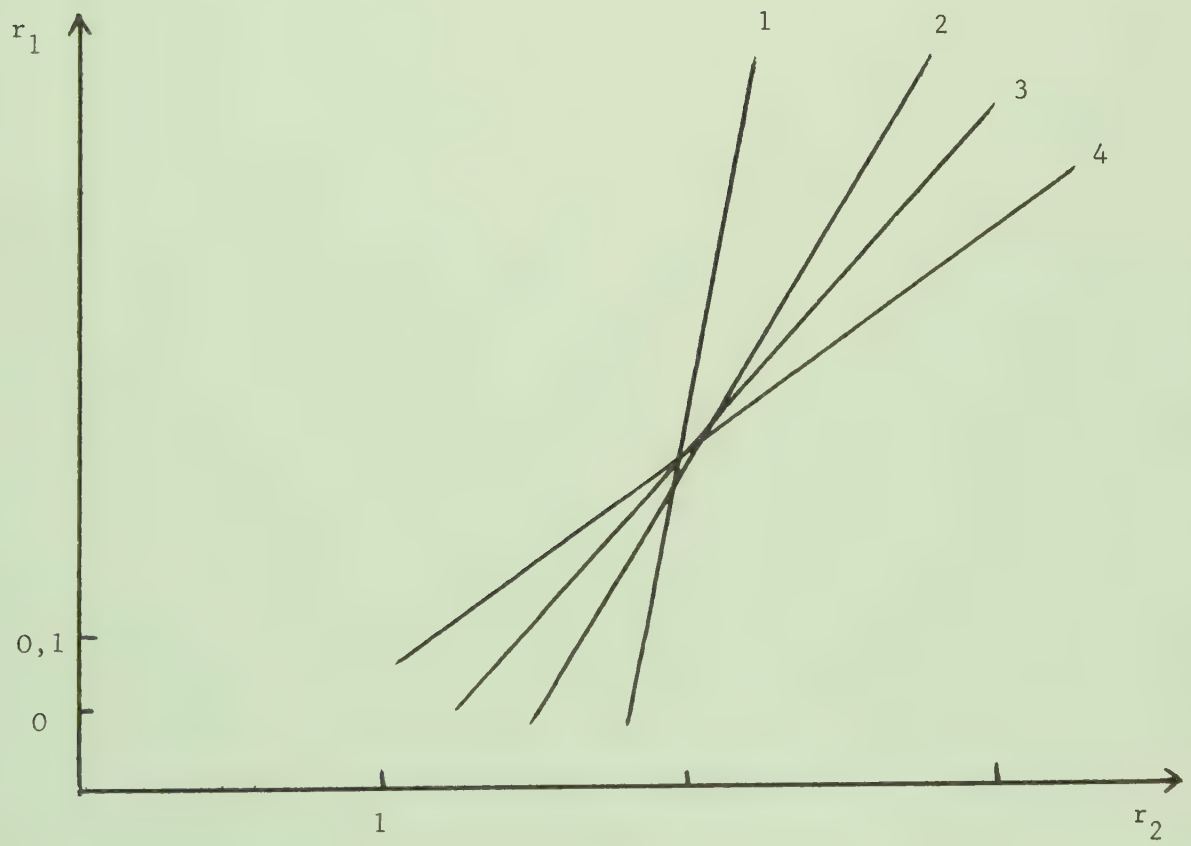
$r_1 = 0,37 \pm 0,03$
$r_2 = 2,5 \pm 0,1$

Figure A_{10}

T = -70°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	13,95	86,05	0,512	1,799	14,7
2	0,4	28,38	71,62	1,465	1,532	11,1
3	0,5	37,41	62,59	2,224	1,224	3,3
4	0,6	46,64	53,36	3,422	0,782	8,6

tableau A_{11}



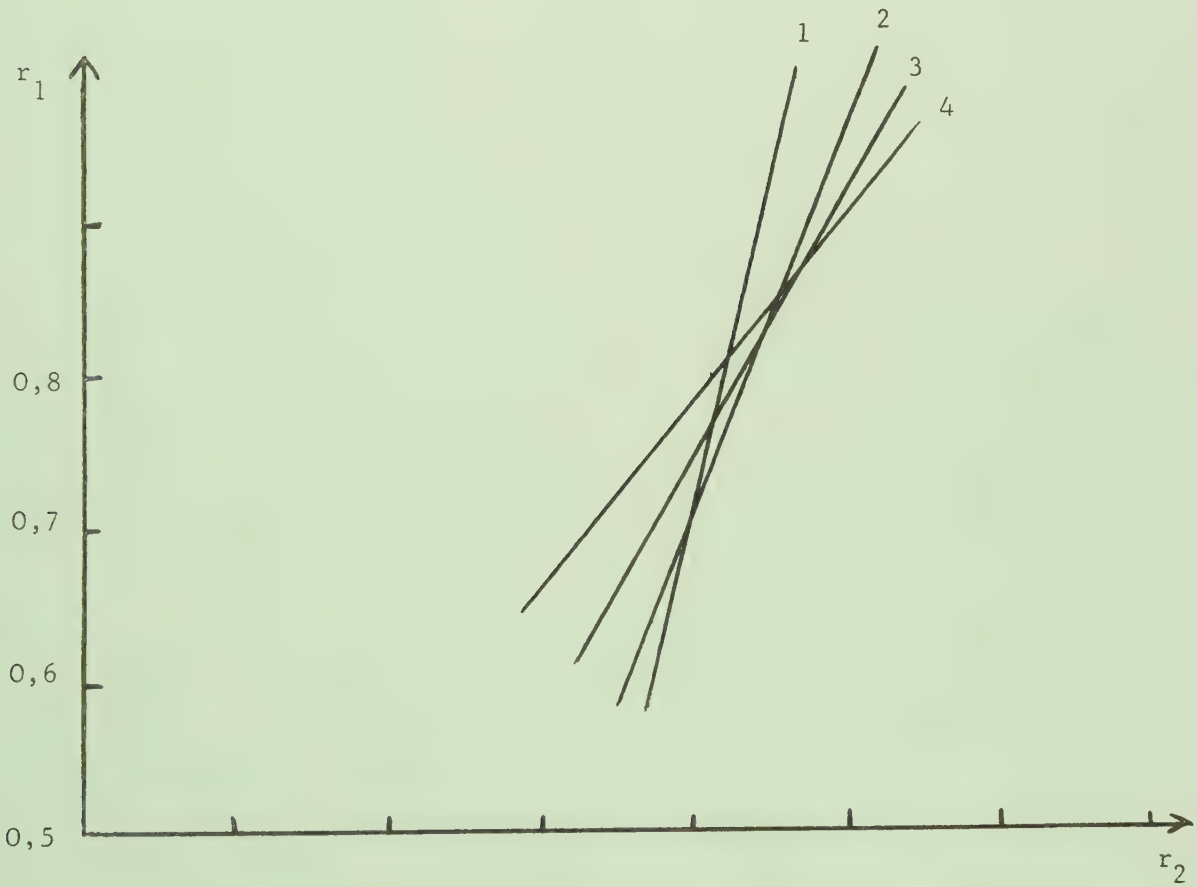
$r_1 = 0,35 \pm 0,06$
$r_2 = 2,0 \pm 0,1$

figure A_{11}

T = 25°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,4	0,88	3,12	2,096	2,477	7,26
2	0,6	1,72	2,28	3,967	1,145	6,54
3	0,7	2,30	1,70	5,352	-0,039	5,76
4	0,8	2,95	1,05	7,753	-2,107	7,57

tableau A_{12}



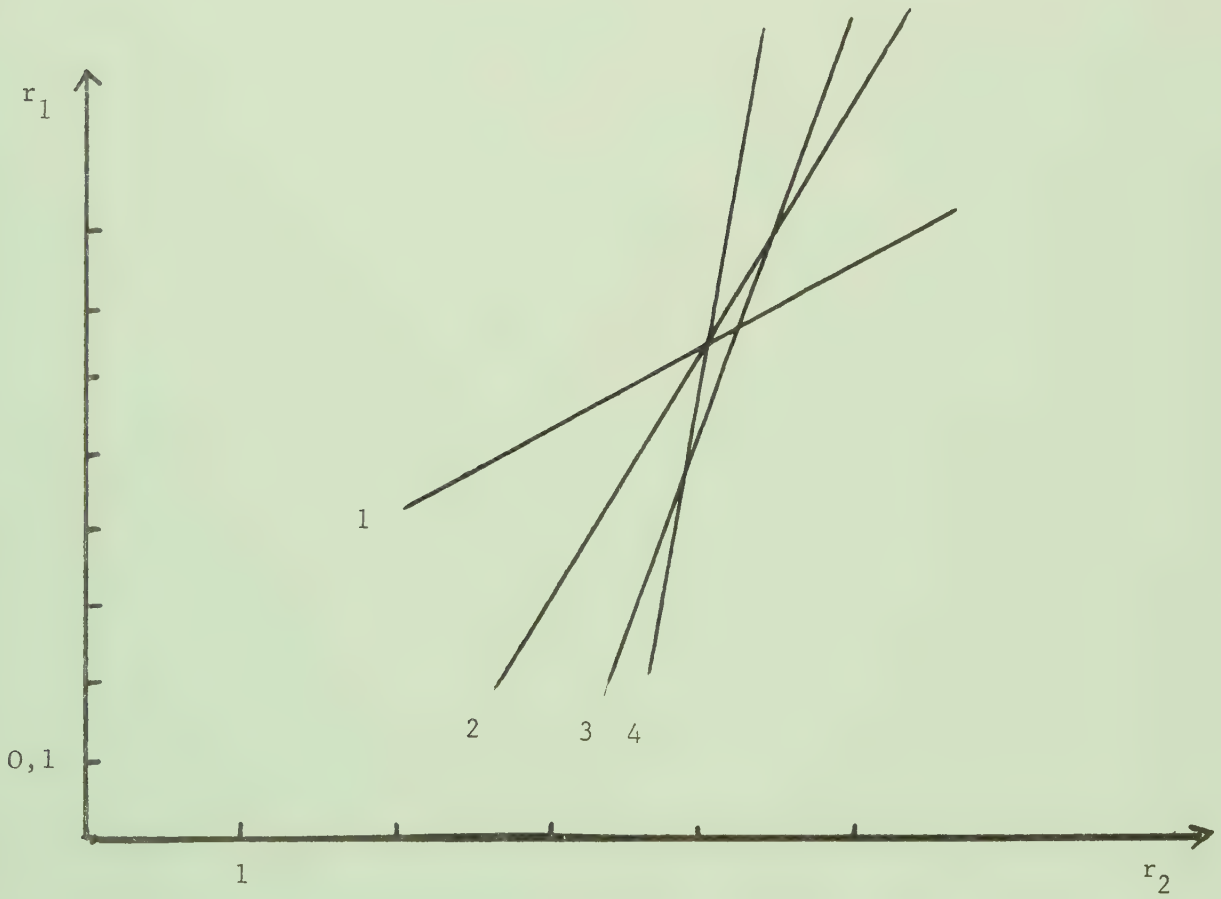
$r_1 = 0,8 \pm 0,1$
$r_2 = 4,3 \pm 0,3$

figure A_{12}

T = 0°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,33	3,67	0,924	3,447	10,75
2	0,4	0,84	3,16	2,223	2,668	8,78
3	0,5	1,21	2,79	3,066	2,066	8,81
4	0,8	4,24	1,76	8,832	-1,792	7,87

tableau A_{13}



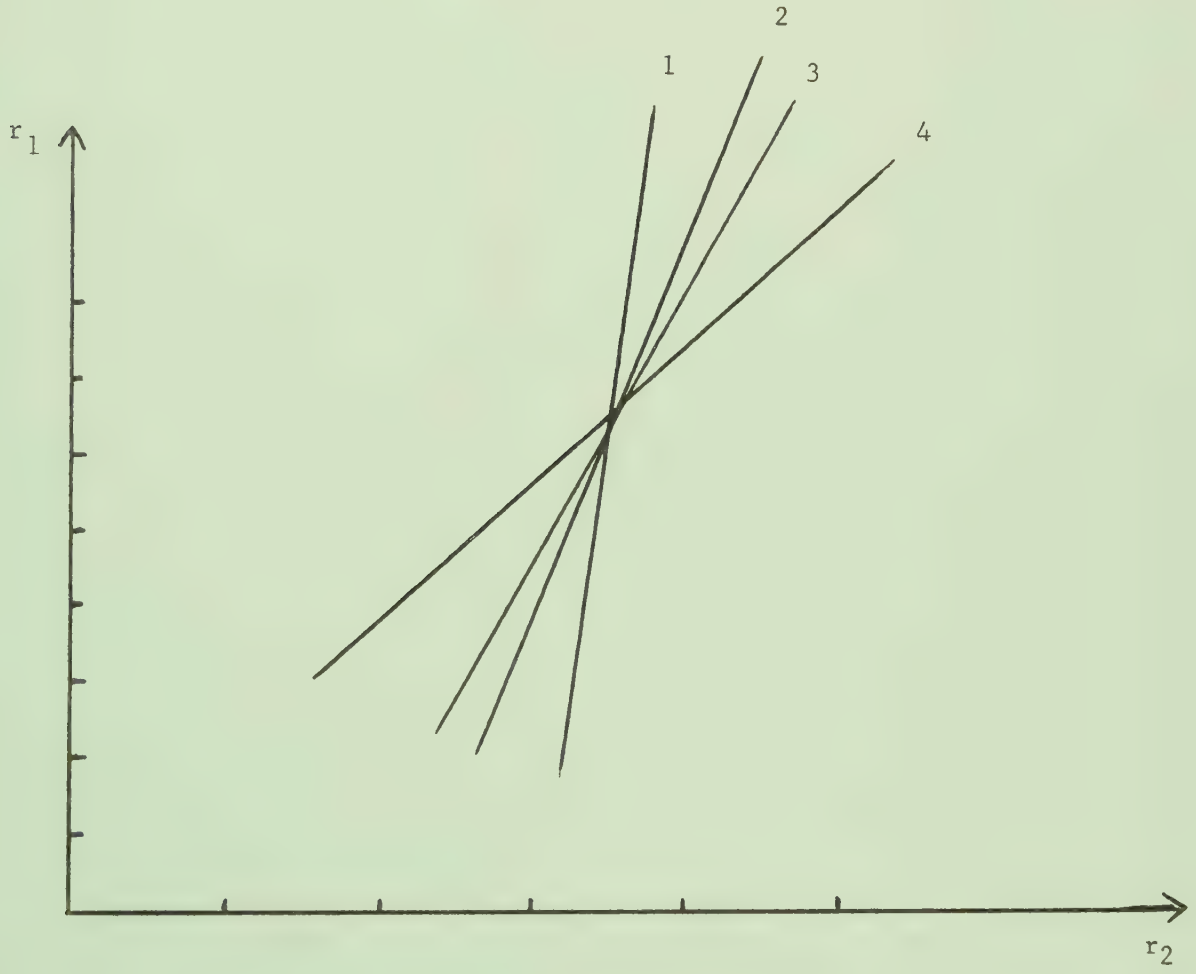
$r_1 = 0,66 \pm 0,06$
$r_2 = 4,1 \pm 0,1$

figure A_{13}

T = -30°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,37	3,63	0,815	3,012	22,22
2	0,4	0,94	3,06	1,951	2,260	6,85
3	0,5	1,31	2,69	2,731	1,731	4,78
4	0,6	2,29	1,71	5,407	-0,016	8,72

tableau A_{14}



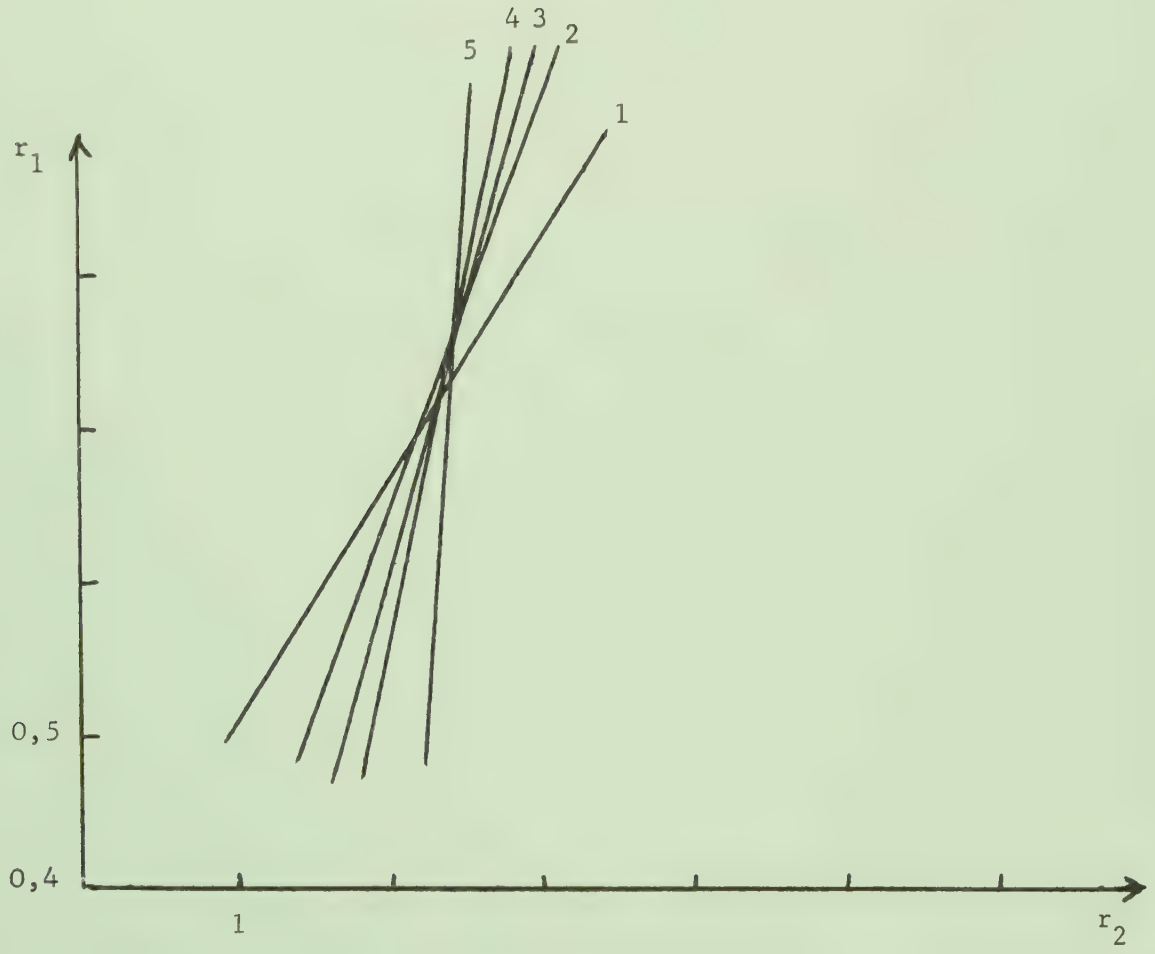
$r_1 = 0,66 \pm 0,06$
$r_2 = 3,5 \pm 0,1$

figure A_{14}

T = -70°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,52	3,48	0,556	1,975	5,01
2	0,5	2,44	3,56	1,940	0,940	16,00
3	0,6	3,12	2,88	2,760	0,341	13,89
4	0,7	5,14	2,86	4,028	-0,606	11,83
5	0,8	6,10	1,90	6,624	-2,344	15,75

tableau A_{15}



$r_1 = 0,71 \pm 0,03$
$r_2 = 2,31 \pm 0,07$

figure A_{15}

III - Influence de la nature de l'amorceur

Conditions expérimentales :

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $\emptyset_3C^+,SbF_6^-$

$[\text{Monomère}] = 10^{-1}$ mole.l^{-1}

$[\text{Amorceur}] = 10^{-4}$ mole.l^{-1}

Température : $\theta = 25°C$

A_{16}	para-chlorostyrène/styrène
A_{17}	méta-chlorostyrène/styrène
A_{18}	ortho-chlorostyrène/styrène

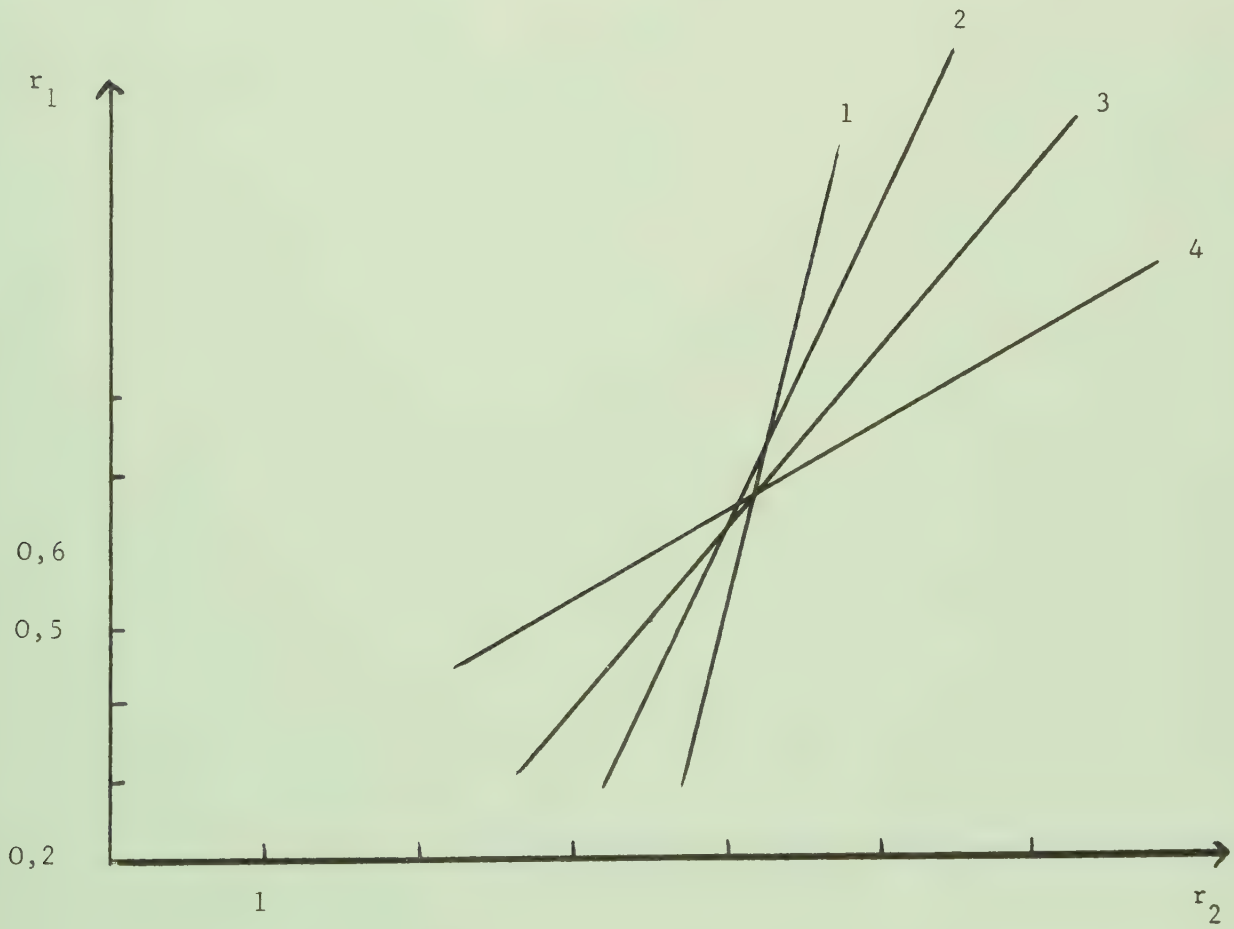
Température : $\theta = 10°C$

A_{19}	para-chlorostyrène/styrène

θ = 25°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,66	7,34	0,924	3,448	14,51
2	0,4	1,72	6,28	2,158	2,571	8,61
3	0,6	3,28	4,72	4,306	1,371	14,05
4	0,8	5,64	2,36	8,904	-1,774	8,48

tableau A_{16}



$r_1 = 0,64 \pm 0,07$
$r_2 = 4,0 \pm 0,3$

figure A_{16}

θ = 25°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	8,94	91,06	0,846	3,136	14,38
2	0,4	22,0	78,0	2,095	2,476	6,75
3	0,5	30,61	69,39	3,014	2,014	12,61
4	0,6	40,77	59,23	4,347	1,398	6,23

tableau A_{17}

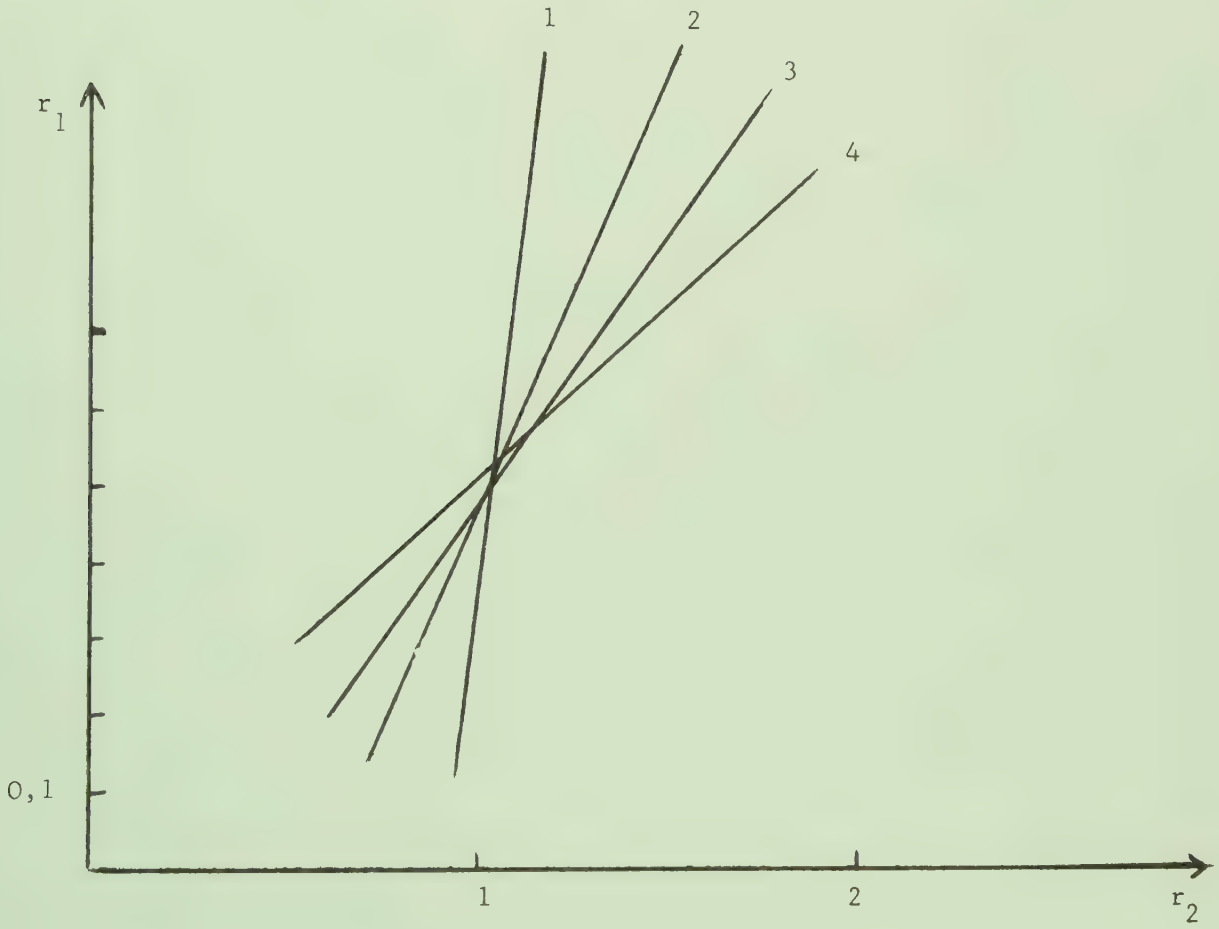
$r_1 = 0,50 \pm 0,04$
$r_2 = 3,5 \pm 0,1$

figure A_{17}

θ = +25°C

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	0,88	3,12	0,295	0,929	7,5
2	0,4	1,65	2,35	0,844	0,600	6,1
3	0,5	1,98	2,02	1,357	0,357	11,3
4	0,6	2,35	1,65	2,10	-0,10	6,5

tableau A_{18}



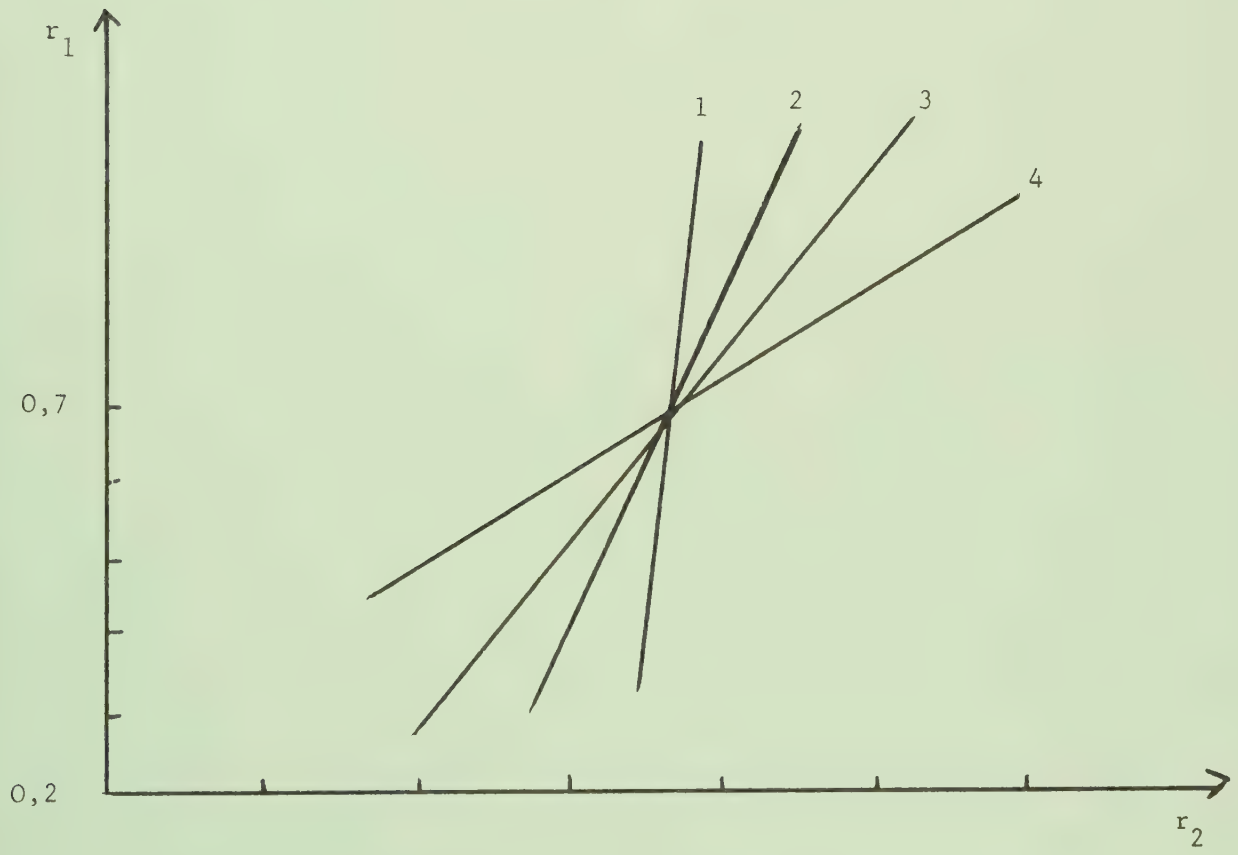
$r_1 = 0,55 \pm 0,07$
$r_2 = 1,1 \pm 0,1$

figure A_{18}

$\theta = +10°C$

ESSAIS	N_1	m_1 (%)	m_2 (%)	a	b	R %
1	0,2	1,55	15,65	0,839	3,107	4,8
2	0,4	3,26	10,52	1,907	2,195	10,8
3	0,6	4,45	5,55	3,732	0,988	8,0
4	0,8	5,82	2,18	7,970	-2,007	7,3

tableau A_{19}



$r_1 = 0,7 \pm 0,1$
$r_2 = 3,6 \pm 0,2$

figure A_{19}

IV - Influence du cation de référence

Le système étudié est le couple :

para-chlorostyrène/para-méthylstyrène

M_1 M_3

Conditions expérimentales :

Température : 0°C

Solvant : CH_2Cl_2

Amorceur : $TiCl_4$

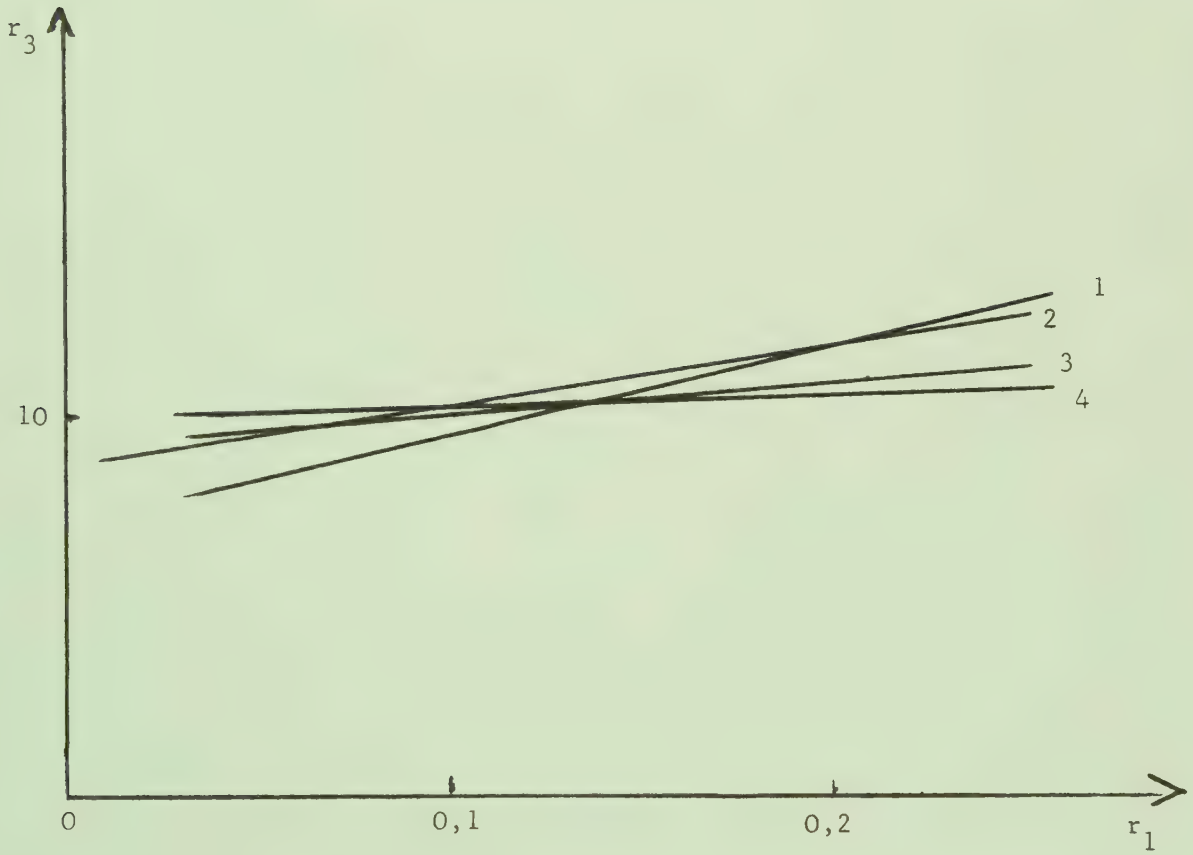
$[\text{Monomère}] = 5.10^{-2}$ mole.l^{-1}

$[\text{Amorceur}] = 2.10^{-3}$ mole.l^{-1}

$\theta = 0°C$

ESSAIS	l	m_1 (g)	m_3 (g)	a	b	R %
1	0,3	0,00115	0,02268	0,233	-2,233	10
2	0,4	0,00079	0,01017	0,148	-1,401	5
3	0,5	0,00171	0,01493	0,097	-0,903	10
4	0,7	0,00167	0,00581	0,045	-0,324	4

tableau A_{20}



$r_1 = 0,10 \pm 0,05$
$r_3 = 10,0 \pm 0,5$

figure A_{20}

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

A - Synthèse des monomères

Les techniques opératoires que nous indiquons ci-après sont inspirées de la méthode de BROOKS (22) et sont valables pour les trois monomères :

para-chlorostyrène

méta-chlorostyrène

ortho-chlorostyrène

1) Synthèse du chlorophénylméthylcarbinol

Mode opératoire :

40 g de magnésium en tournures (1,6 moles) sont placés dans un ballon de 2 l muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur.

On humecte d'éther sec et on ajoute quelques gouttes d'iodure de méthyle de façon à démarrer la réaction. On ajoute ensuite 235 g d'iodure de méthyle (1,64 moles) en solution dans 1 litre d'éther sec. Lorsque tout le magnésien a réagi, le mélange est agité à reflux pendant 40 à 60 minutes.

Une solution de 235 g de chlorobenzaldéhyde (1,67 moles) dans 1 litre d'éther sec est additionnée goutte à goutte au magnésien préparé précédemment, en maintenant un reflux rapide. Le mélange est agité et chauffé pendant une heure, puis hydrolysé par une solution de NH_4Cl dans la glace. La phase éthérée est lavée plusieurs fois à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 et filtration, on évapore l'éther sous vide. Une distillation permet ensuite d'isoler l'alcool.

Résultats :

Voir le tableau récapitulatif n°16 ci-après.

2) Déshydratation du chlorophénylméthylcarbinol

Mode opératoire :

Un mélange de 20 g de $KHSO_4$ et 1 g d'hydroquinone est fondu dans un claisen de 100 ml et maintenu entre 220 et 230°C au moyen d'un bain métallique.

200 g de chlorophénylméthylcarbinol sont additionnés au mélange précédent, goutte à goutte, sous une pression de 100 à 150 mm de Hg. On récupère un mélange laiteux. Le distillat est dissous dans l'éther, lavé avec une solution de soude à 5 %, puis à l'eau. Après séchage sur Na_2SO_4 et filtration, on évapore l'éther sous vide. Une distillation sous vide, en présence d'hydroquinone, permet d'obtenir le chlorostyrène.

Résultats :

Voir le tableau récapitulatif n°16 ci-après.

Tableau n°17

Caractéristiques des spectres I.R.

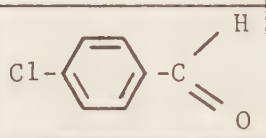
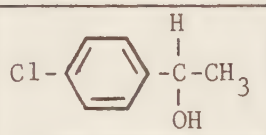
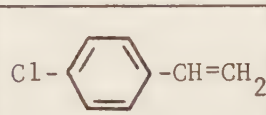
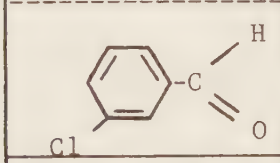
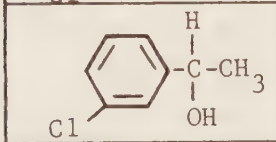
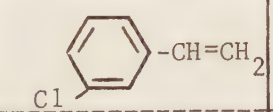
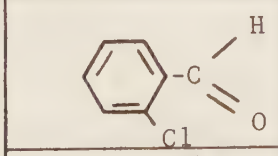
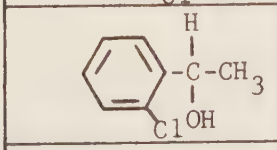
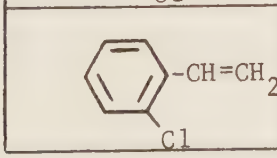
Produit	ν(C=O) cm^{-1}	ν(O-H) cm^{-1}	ν(C-O) cm^{-1}	ν(C=C) cm^{-1}
	1707			
		3300	1015	
				1615
	1707			
		3300	1010	
				1670
	1710			
		3300	1010	
				1630

Tableau n°18

Constantes de couplage (RMN)

	J_{AM} (Hz)	J_{AX} (Hz)	J_{MX} (Hz)
4-Cl	17,5	10,5	1
3-Cl	17,5	10	1
2-Cl	17,5	10,5	1,5

B - Rapports de réactivité

I - Généralités

Un réacteur tronconique à un col et quatre tubulures (agitation, circulation d'azote, introduction des réactifs) est mis à refroidir sous un courant d'azote pur et sec (*).

On introduit alors dans le réacteur une certaine quantité de chacune des solutions de monomères à copolymériser. L'ensemble, hermétiquement clos, est porté à la température désirée. L'agitation est alors mise en marche, et on introduit l'amorceur en solution le plus rapidement possible.

Lorsque le temps de réaction est écoulé, la polymérisation est stoppée par addition d'un mélange composé de 2/3 du solvant utilisé et 1/3 de méthanol.

On verse ensuite le tout dans un grand excès de méthanol. Le polymère est alors filtré sur fritté n°4 et séché à 45°C dans une étuve.

(*) L'azote est désoxygéné par barbotage dans une solution de FIESER (20), puis séché par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré, neutralisé par passage sur de la potasse, et séché sur une haute colonne de silicagel.

Les copolymères sont ensuite soigneusement pesés (précision 0,01 mg), puis dosés.

II - Méthodes de dosage

La détermination de la composition du copolymère a été différente pour chaque couple :

* système para-chlorostyrène/styrène : les copolymères sont dissous dans le sulfure de carbone (CS_2) et sont dosés en infrarouge en utilisant une vibration du poly(para-chlorostyrène) à 1100 cm^{-1}.

* système ortho-chlorostyrène/styrène : les copolymères sont dissous dans le CS_2 et sont dosés en I.R. en utilisant la vibration γ (C-H) du polystyrène à 700 cm^{-1}.

* système méta-chlorostyrène/styrène : il n'existe aucune vibration caractéristuque d'un des monomères dans le copolymère, aussi avons-nous utilisé le dosage du chlore en micro-analyse pour déterminerla composition du copolymère.(Ce travail a été effectué dans le laboratoire de micro-analyse de l'Université de Paris VI).

III - Purification du chlorure de méthylène

Afin d'obtenir un chlorure de méthylène rigoureusement pur, nous avons utilisé la méthode de purification mise au point par N'GUYEN ANH HUNG (21).

Le chlorure de méthylène technique (PROLABO) est distillé une première fois après filtration sur coton de verre. Le distillat est porté à reflux avec environ 10 % en volume d'oléum pendant 24 heures. Après décantation le chlorure de méthylène est lavé à

l'eau, puis 3-4 fois avec une solution de soude concentrée, et 6-7 fois à l'eau jusqu'à pH neutre.

Le chlorure de méthylène est ensuite séché pendant 14 heures sur Na_2SO_4 anhydre. Après filtration, il est soumis à une dernière distillation, dans une colonne adiabatique remplie d'hélices de Fenske et en maintenant un taux de reflux important. La colonne doit être préalablement conditionnée pendant 60 heures avec du chlorure de méthylène pur et sec.

La distillation finale permet de recueillir environ la moitié de la quantité de départ. Le chlorure de méthylène obtenu est alors séché sur tamis moléculaire (4 Å) pendant au moins 3 jours, puis passé en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne remplie de ββ' oxydipropionitrile.

M O D I F I C A T I O N C H I M I Q U E

D E C E R T A I N S P O L Y M E R E S

REACTIONS DE GRIGNARD SUR LE POLY (CHLORO-4 STYRENE)

I - Principe

Le poly (chloro-4 styrène) possède des atomes de chlore le long de ses chaînes. Aussi nous a-t-il paru intéressant d'envisager de modifier ce polymère par des réactions chimiques.

Les produits halogénés réagissent généralement avec le magnésium ; cependant il n'existe que très peu de publications concernant les réactions des polymères avec le magnésium ou les réactifs de Grignard.

GREBER et EGLE (24) ont montré que la réaction du chlorure de diméthylsilylméthylmagnésium avec un copolymère styrène-acrylonitrile donnait naissance à un nouvel amorceur de polymérisation permettant ainsi de réaliser des greffages.

BECKERBAUER et BAUMGARTEN (25) ont étudié les réactions des copolymères du type styrène-p-cyano styrène avec le chlorure de méthyl-magnésium et le chlorure de n-butylmagnésium.

Enfin, en 1969, une équipe japonaise (26) s'est intéressée au poly (chlorure de vinyle). Le polymère ne réagit pas avec le magnésien, mais il y a une réaction d'échange magnésium-halogène, lorsque le poly (chlorure de vinyle) est mis en présence d'un réactif de Grignard, à savoir le chlorure de benzyl-magnésium ou d'allyl-magnésium.

Pour notre part, nous avons envisagé d'étudier les réactions de Grignard sur le poly (chloro-4 styrène).

1) Essais de modification

En faisant réagir le poly (chloro-4 styrène) dissous dans du THF anhydre directement sur du magnésium anhydre, nous n'avons jamais obtenu de modification du polymère, même au bout de 40 heures de réaction.

Nous avons alors tenté la réaction d'échange, en préparant d'abord le magnésien du chlorure de benzyle, puis en faisant réagir celui-ci sur le polymère. Mais dans ce cas également, au bout de 46 heures de réaction, nous n'avons pas observé de résultat positif.

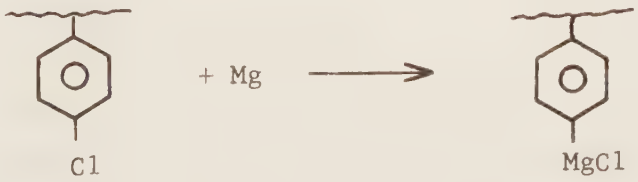
Nous avons alors utilisé une troisième méthode qui consiste à employer un métal activé.

2) Préparation d'un magnésium très réactif

RIEKE (27), en utilisant le système ternaire suivant : tétrahydrofuranne (THF) - potassium - chlorure de magnésium, a réussi à obtenir un magnésium très finement divisé, donc extrêmement réactif. La réaction chimique peut s'écrire ainsi :

$$MgCl_2 + 2\ K \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{THF}} Mg + 2\ KCl$$

Au magnésium ainsi obtenu on ajoute rapidement le produit halogéné, à savoir le poly (chloro-4 styrène).



On peut alors faire réagir sur le magnésien :

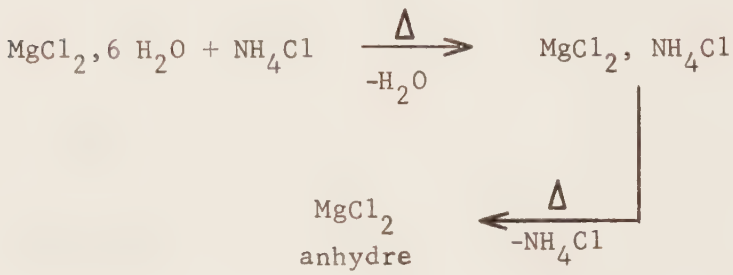
- un aldéhyde (benzaldéhyde ou éthanal), ce qui conduit à l'obtention d'un polymère ayant des fonctions alcools le long de la chaîne.

- l'anhydride carbonique, ce qui donne des fonctions carboxyliques.

II - Mode opératoire et résultats

1) Préparation du chlorure de magnésium anhydre

La réaction mise en oeuvre est la suivante :



Mode opératoire (28) :

Un mélange de 100 g de chlorure de magnésium hydraté et de 35 g de chlorure d'ammonium est chauffé à 175°C jusqu'à ce qu'on obtienne un sel double anhydre. En chauffant ensuite le fond du récipient à 300-350°C, le sel double se décompose : NH_4Cl se sublime et il reste 40 g de chlorure de magnésium anhydre.

2) Réaction de Grignard

Dans un ballon de 250 ml, muni d'une agitation, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome et placé sous atmosphère d'azote sec, on dissout, dans 50 ml de THF sec, 0,6 g (0,015 mole) de potassium et 1,4 g (0,015 mole) de chlorure de magnésium anhydre. Le mélange est agité et porté au reflux; on obtient un mélange noirâtre.

La réduction est prolongée pendant 10 à 15 heures.

On ajoute ensuite 0,5 g de poly (chloro-4 styrène) dissous dans le THF, et la réaction est poursuivie, à reflux de THF, pendant 3 à 4 jours.

Sur le magnésien ainsi obtenu, on peut faire réagir l'anhydride carbonique, en ajoutant dans le ballon de la carboglace pilée et en maintenant le mélange sous atmosphère de CO_2 ou en ajoutant du CO_2 gazeux (à partir de carboglace) et séché.

On peut également condenser un aldéhyde : 0,015 mole d'aldéhyde est ajouté au magnésien et on poursuit la réaction pendant 5 à 6 heures.

3) Résultats

Essai n°1

Sur le magnésien obtenu par la méthode de RIEKE, nous avons ajouté de la carboglace sous atmosphère de CO_2, puis nous avons hydrolysé le tout dans une solution acide de glace.

Sur le spectre I.R. (fig. n°7), on n'observe pas les pics caractéristiques de la fonction - COOH.

Par contre la surface du pic relatif à la vibration C - Cl (725 cm^{-1}) diminue, alors qu'un pic à 700 cm^{-1} apparaît. Ce dernier est caractéristique d'une mono-substitution sur le cycle.

Dans cette réaction, nous avons effectivement obtenu un magnésien du poly (chloro-4 styrène), mais lors de la condensation par CO_2, il y a eu hydrolyse, ce qui a conduit à la substitution de l'atome de chlorure par un atome d'hydrogène.

En dosant le chlorostyrène par spectrographie infrarouge (pic à 1100 cm^{-1}), nous avons déduit que le polymère obtenu était formé de : 45 % de polystyrène
et 55 % de poly (chloro-4 styrène).

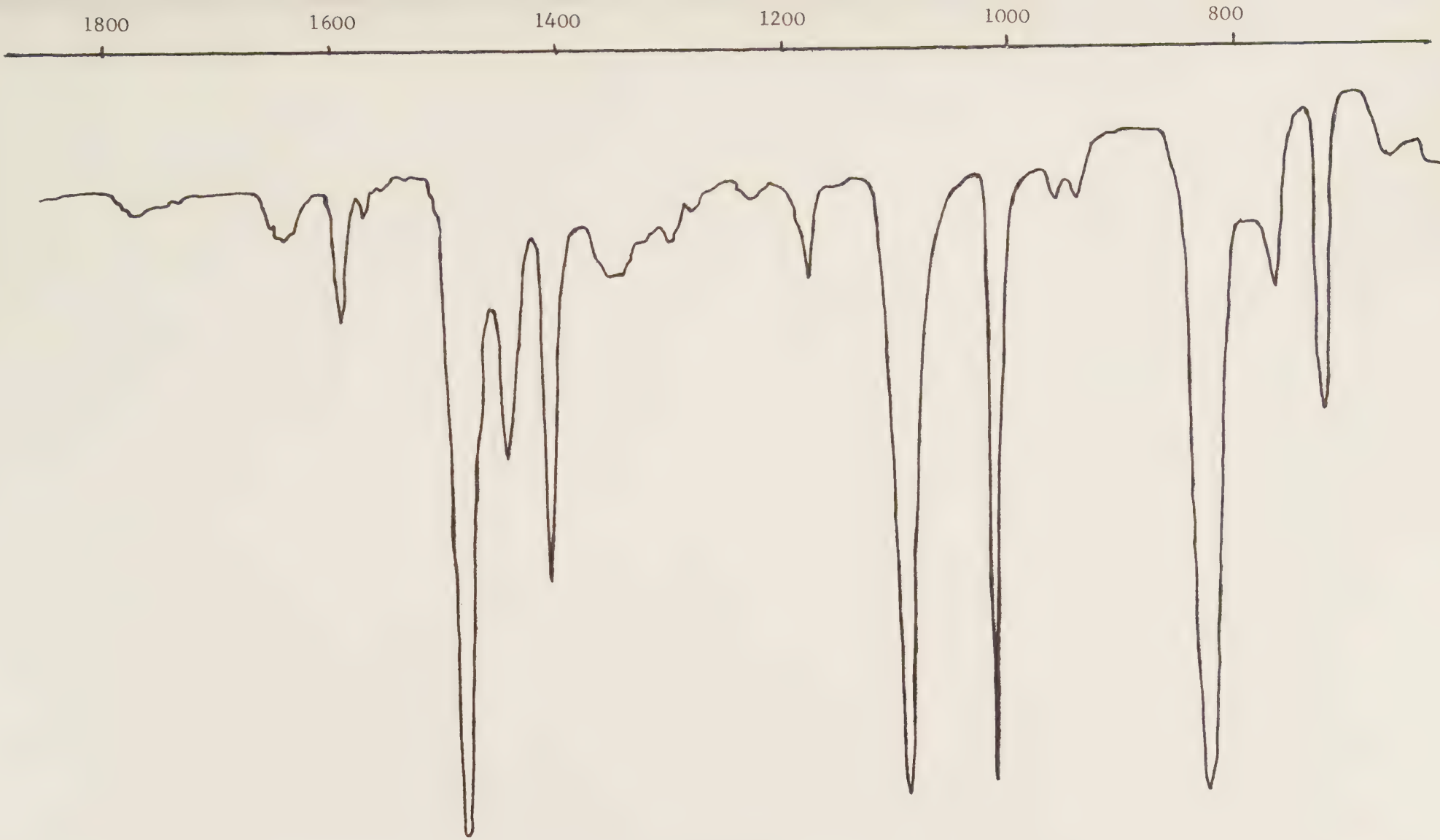


Figure n°6 - Spectre I.R. du poly(chloro-4 styrène)

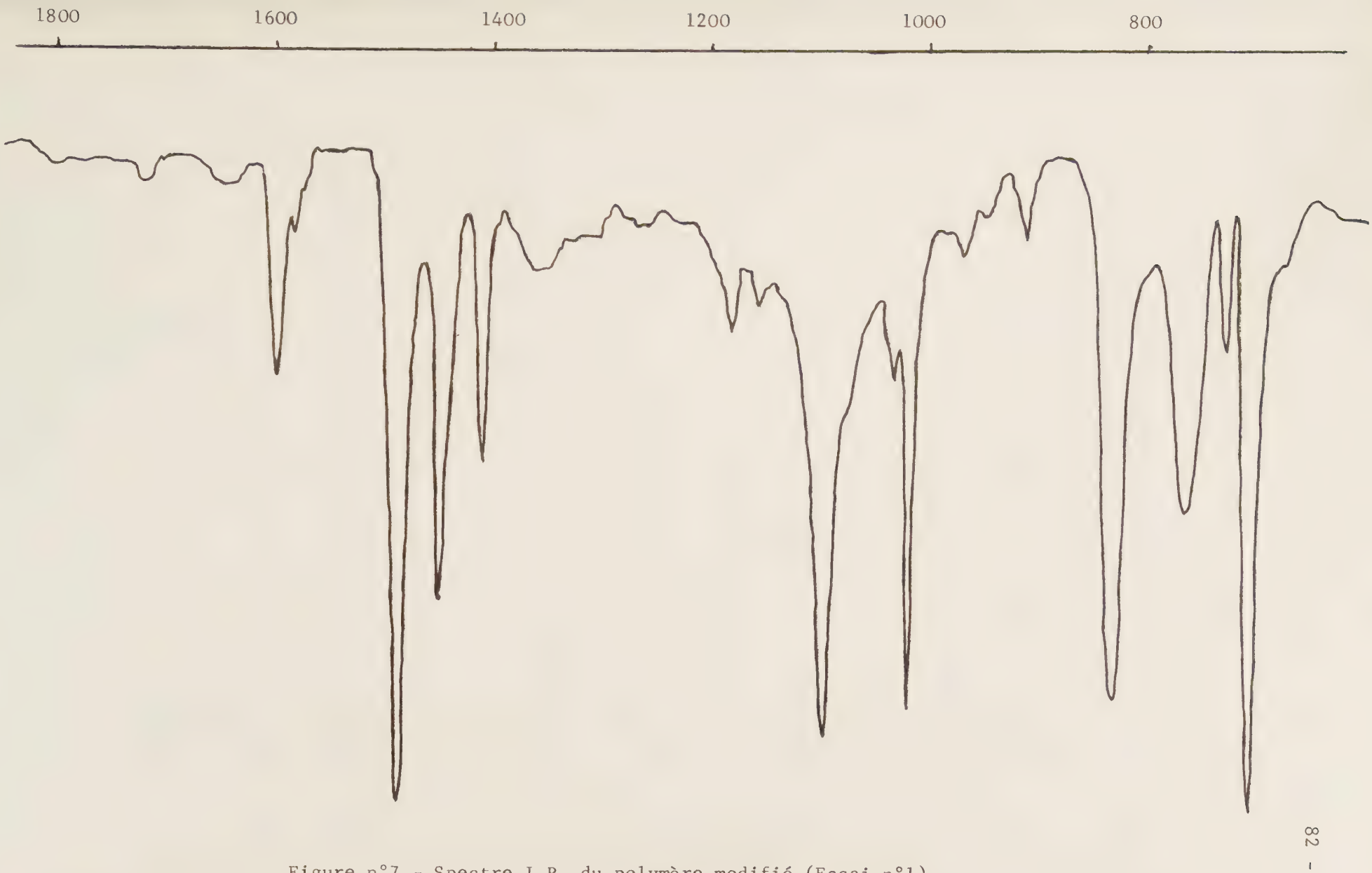
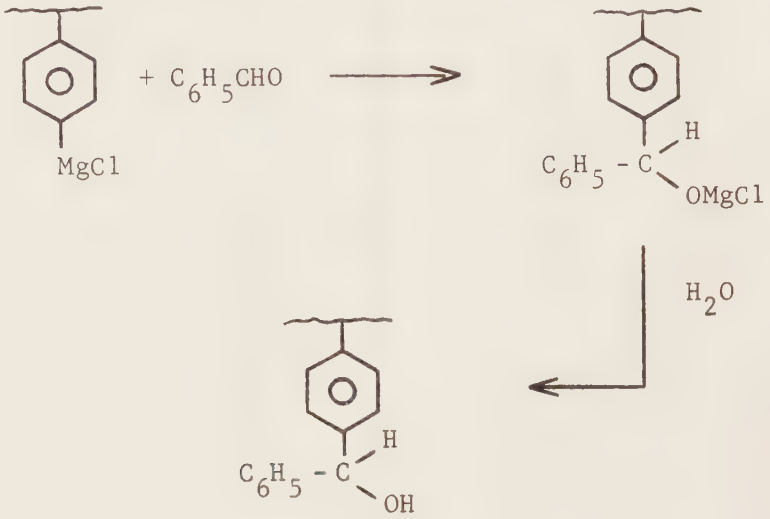


Figure n°7 - Spectre I.R. du polymère modifié (Essai n°1)

Essai n°2

Sur le magnésien, nous avons essayé de condenser le benzaldéhyde ce qui aurait permis de substituer au chlore une fonction alcool.



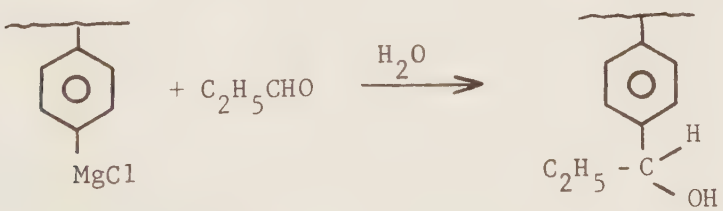
Sur le spectre I.R. du polymère modifié (fig. n°8), il n'apparaît pas de pics caractéristiques d'une fonction alcool.

Le seul pic nouveau se situe à 1260 cm^{-1} et il ne nous a pas été possible de l'identifier.

Essai n°3

L'essai précédent n'a peut-être pas abouti, du fait que le benzaldéhyde peut être gêné stériquement en attaquant le magnésien.

Aussi avons-nous condensé sur le magnésien de l'éthanal.



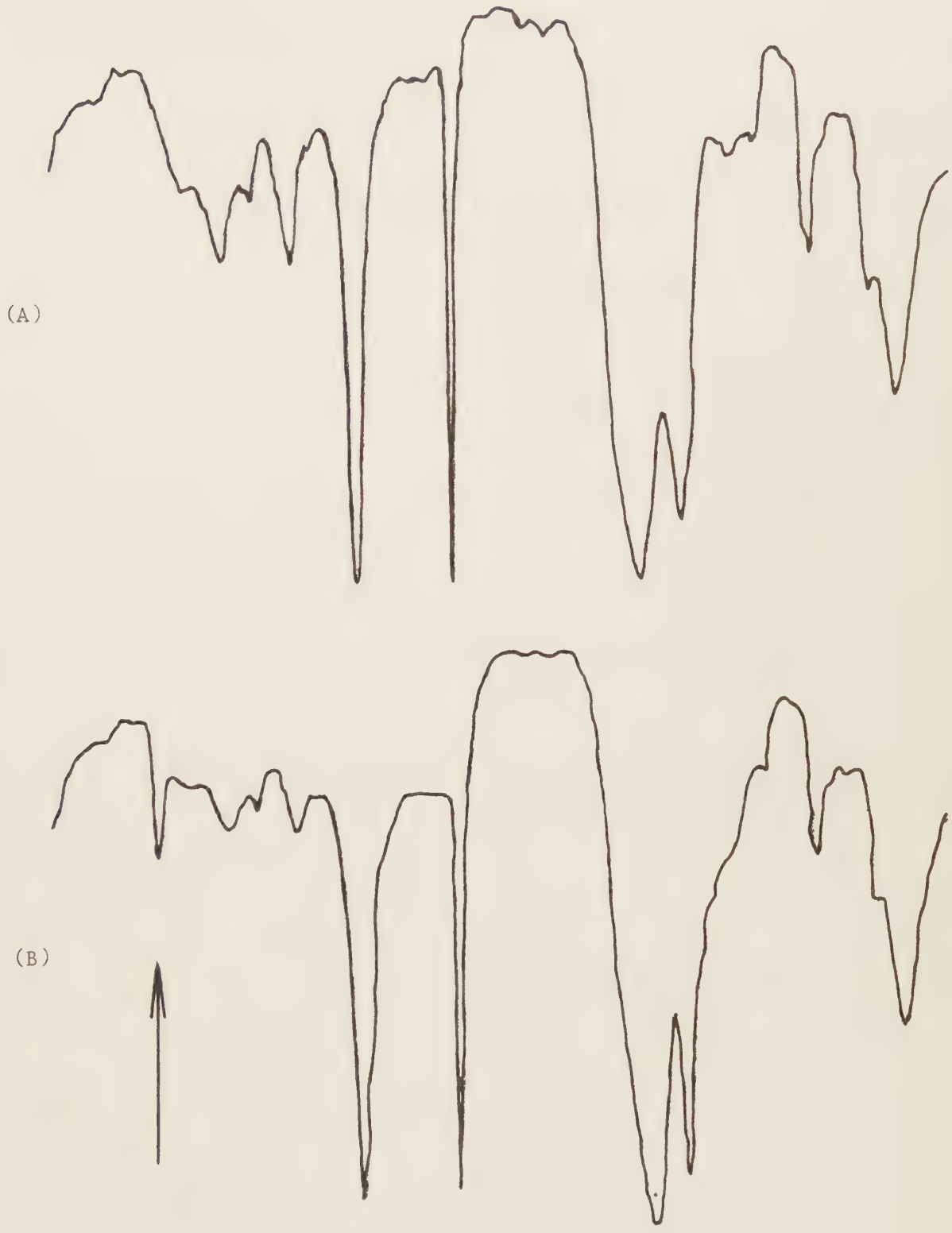


Figure n°8 - Spectre I.R. dans le CS_2
- du poly(chloro-4 styrène) = (A)
- du poly(chloro-4 styrène) modifié par l'essai n°2 = (B)

Sur le spectre I.R. du polymère ainsi obtenu (fig. n°9), nous observons les pics caractéristiques de la fonction alcool :

- une bande large vers 3400 cm^{-1}, caractéristique de la liaison O - H.

- un pic fin à 1210 cm^{-1}, qui peut être celui d'une liaison C - O.

Par micro-analyse, nous obtenons les résultats suivants :

C = 71,40 %

H = 5,43 %

Cl = 22,48 %

ce qui nous donne un polymère dont la composition est la suivante :

88 % de poly chlorostyrène

6 % de poly styrène

6 % de motifs styréniques possédant une fonction alcool (réaction avec l'éthanal).

En optimisant les conditions de réaction, il est sans doute possible d'augmenter le nombre d'atomes de chlore pouvant être substitués par une fonction alcool.

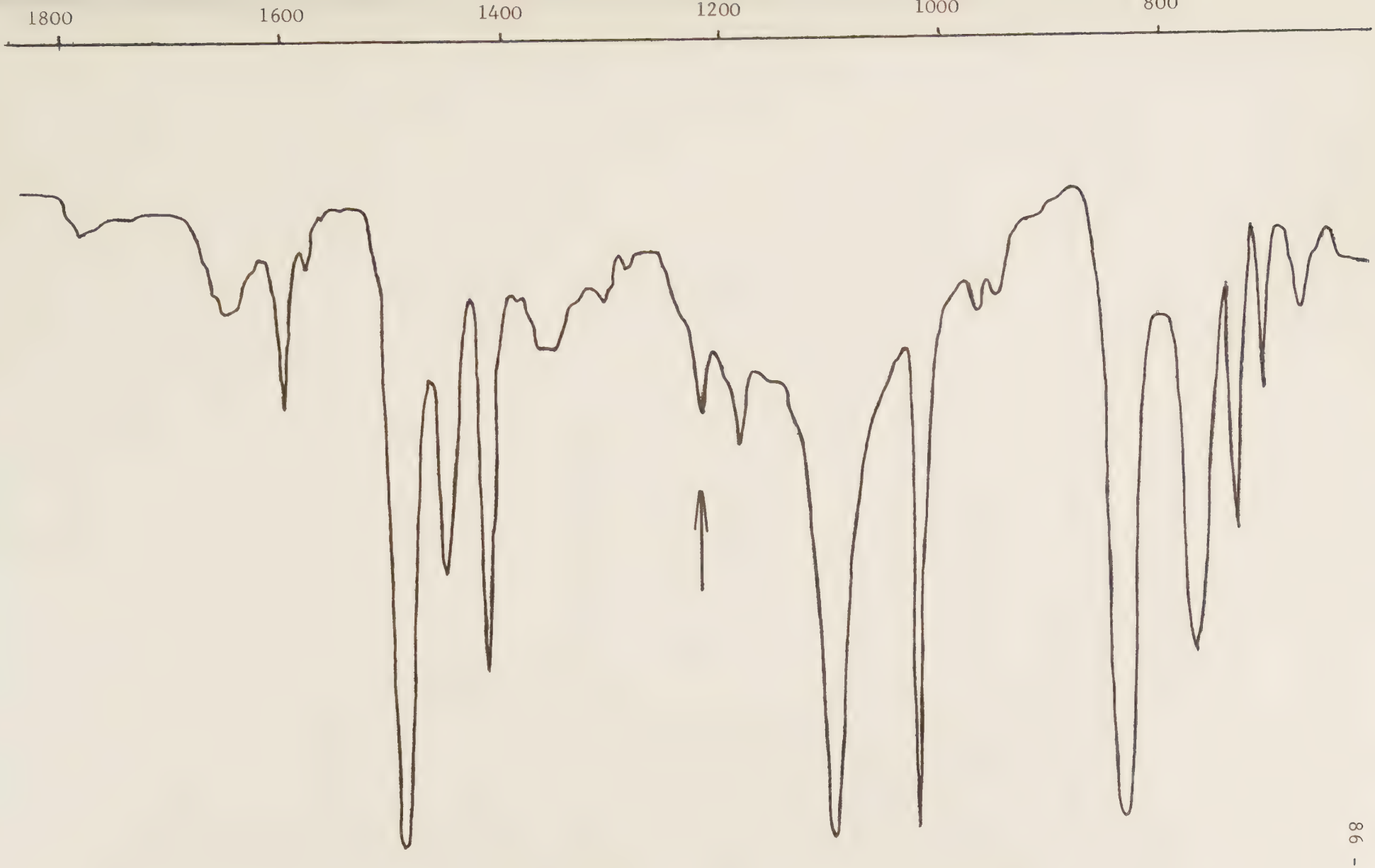


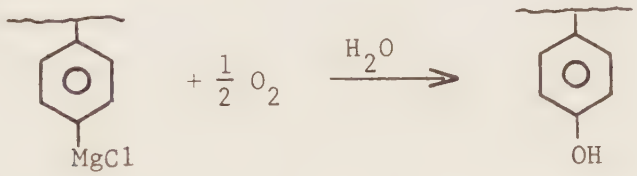
Figure n°9 - Spectre I.R. du poly(chloro-4 styrène) modifié (Essai n°3)

Conclusion :

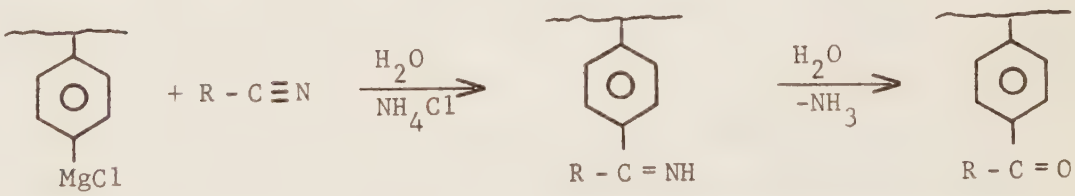
Ces quelques essais montrent qu'il est possible, par une réaction de Grignard, de modifier le poly (para-chlorostyrène) en remplaçant certains chlores de la chaîne polymérique par des groupes organométalliques qui peuvent être à leur tour transformés en fonctions réactives.

Pour notre part, nous avons obtenu un polymère ayant des fonctions alcool, mais il est tout à fait envisageable d'étendre cette étude pour obtenir d'autres fonctions le long de la chaîne :

- en faisant réagir l'oxygène, on pourrait obtenir un polymère contenant des phénols.



- en faisant réagir des nitriles, on peut obtenir des fonctions esters.



Ces essais n'étaient que prospectifs et leur développement va faire l'objet d'un nouveau travail.

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail nous avons étudié la polymérisation cationique de monomères vinyliques et plus précisément la copolymérisation du styrène et des para-, méta- et ortho-chloro styrènes.

Ainsi que nous l'avions laissé prévoir, les conditions expérimentales influent sur les rapports de réactivité. L'étude quantitative de ces influences nous a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques associées à ces polymérisations, de mettre en évidence l'influence très faible du contre-ion, et de prévoir un classement de réactivité des monomères par la relation de O'DRISCOLL.

Quelles que soient les conditions expérimentales de comparaison, le classement des monomères suivant leur réactivité expérimentale reste le même ; par conséquent la comparaison avec le classement théorique obtenu à partir des méthodes de la chimie quantique est pleinement justifié.

Enfin, les essais préliminaires sur la modification chimique des polychlorostyrènes par des réactions de Grignard montrent qu'il est envisageable d'obtenir des chaînes styréniques possédant des fonctions réactives.

B I B L I O G R A P H I E

(1) F. VISSE Thèse CNAM, Rouen, 1975.

(2) F. VISSE et E. MARECHAL Bull. Soc. Chim., 1974, p.387.

(3) M. MAYEN et E. MARECHAL Bull. Soc. Chim., 1972, p.4662.

(4) F. LAVAL Thèse, Rouen, 1975.

(5) F.R. MAYO et F.M. LEWIS
J. Amer. Chem. Soc., 66, 1944, p.1594.

(6) T. ALFRED Jr. et G. GOLDFINGER
J. Chem. Phys., 12, 1944, p.205.

(7) C.G. OVERBERGER, R.J. EHRIG et D. TANNER
J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p.772.

(8) A.V. TOBOLSKY, D.J. KELLEY, K.F. O'DRISCOLL et C.E. ROGERS
J. Polymer Sci., 28, 1958, p.425.

(9) C.G. OVERBERGER, L.H. ARNOLD et J.J. TAYLOR
J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p.5541.

(10) C.G. OVERBERGER, L.H. AROND, D. TANNER, J.J. TAYLOR et T. ALFRED Jr.
J. Amer. Chem. Soc., 74, 1952, p.4848.

(11) J. FURUKAWA I.U.P.A.C. Meeting, Helsinki, 1972.

(12) S. COHEN, P. BELLIARD et E. MARECHAL Polymer, 1973.

(13) C. BUNEL, S. COHEN, J.P. LAGUERRE et E. MARECHAL
Symposium International sur la Polymérisation Cationique, Rouen, 1973.

(14) Y. IMANISHI, A. MIZOTE, T. HIGASHIMURA et S. OKAMURA
Kobunshi Kagaku, 20 (213), 1963, p.49.

(15) F.M. NASIROV et P.H. PLESCH Communication privée, 1971.

(16) T. HIGASHIMURA Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization, Dekker, 1969, p.313.

(17) S. COHEN Thèse, Rouen, 1974.

(18) K.F. O'DRISCOLL J. Polymer Sci., 2, 1964, p.4201.

(19) T. YONEZAWA, T. HIGASHIMURA, K. KATAGIRI, K. HAYASHI, S. OKAMURA et K. FUKUI J. Polymer Sci., 26, 1957, p.311.

(20) A. VOGEL Practical organic chemistry

(21) N'GUYEN ANH HUNG Thèse 3è Cycle, Paris, 1970.

(22) L.A. BROOKS J.Am. Chem. Soc. 66, 1944, p.1295.

(23) C.E.H. BAWN, C. FITZSIMMONS, A. LEDWITH Proc. Chem. Soc. 1964, p.391.

(24) G. GREBER et C. EGLE Makromol. Chem. 62, 1963, p.196.

(25) C.R. BECKERBAUER et H.E. BAUMGARTEN J. Polymer Sci. 2(A), 1964, p.503.

(26) Y. MINOURA, H. HIRONAKA, T. KASABO et Y. UENO J. Polymer Sci. 7(A-1), 1969, p.3245.

(27) R.D. RIEKE et S.E. BALES J. Am. Chem. Soc. 96, 1974, p.1775.

(28) H.G. GAUR et W.K. BEHL Ind. 70, 169 (C.A. 57, 12014 d).